



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STUDIUM ÚČINNOSTI PLASTIFIKAČNÍCH PŘÍRAD V  
SOUVISLOSTI S POVRCHOVOU CHEMIÍ SYSTÉMU  
ALKALICKY AKTIVOVANÉ STRUSKY**

ON THE EFFICIENCY OF PLASTICIZING ADMIXTURES IN ALKALI-ACTIVATED SLAG BASED SYSTEM

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Michaela Flídrová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1583/2020

Akademický rok: 2020/21

Ústav: Ústav chemie materiálů

Studentka: **Bc. Michaela Flídrová**

Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Vedoucí práce: **Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Studium účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované strusky

### Zadání diplomové práce:

studium působení plastifikační přísady v systému alkalicky aktivované vysokopecní strusky ve vztahu s povrchovou chemií zkoumaného systému

- vypracování metodiky dávkování plastifikační přísady do systému alkalicky aktivované strusky (AAS)
- ověření zpracovatelnosti připraveného systému
- hledání vztahu mezi účinností plastifikátoru a povrchovou chemií AAS
- využití vypracované metodiky dávkování plastifikátoru ve smyslu zlepšení mechanických vlastností AAS

### Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Michaela Flídrová  
student(ka)

-----  
Ing. Lukáš Kalina, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Alkalicky aktivované materiály (AAM) jsou konstrukčními materiály s velkým potenciálem, a to zejména pro jejich přívětivost k životnímu prostředí, ale i díky jejich mechanickým vlastnostem. Proto je vhodné se těmto pojivům dále věnovat.

Tato diplomová práce se zabývá sledováním účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované strusky. Pro přípravu alkalicky aktivovaných systémů na bázi vysokopecní strusky bylo využito hydroxidu sodného a sodného vodního skla jako alkalického aktivátoru. Pro studium účinnosti plastifikátoru na bázi lignosulfonátu byla sledována zpracovatelnost pomocí měření napětí na mezi kluzu, tepelný tok v průběhu alkalické aktivace, adsorpce a zeta potenciál v závislosti na množství a čase, kdy byl přidán plastifikátor do systému. Z dosažených výsledků je patrné, že důležitou roli hraje typ použitého aktivátoru ve směsích. Nejvyšší účinnost měl lignosulfonátový plastifikátor u vzorků aktivovaných pomocí NaOH. Klíčovým faktorem při studiu chování sledovaných směsí bylo měření zeta potenciálu, který poskytl náhled na povrchový náboj částic vysokopecní strusky, což bylo dáno do souvislosti se schopností lignosulfonátu adsorbovat se na zrna alkalicky aktivované strusky.

### **Klíčová slova**

Alkalicky aktivované materiály, granulovaná vysokopecní struska, alkalický aktivátor, plastifikátor.

## **ABSTRACT**

Alkali-activated materials (AAM) are construction materials with great potential, especially for their environmental friendliness, but also due to their mechanical properties. Therefore, it is appropriate to pay further attention to these binders.

This diploma thesis deals with monitoring the effectiveness of plasticizers in connection with the surface chemistry of the alkali-activated slag system. Sodium hydroxide and sodium water glass were used as alkaline activators for the preparation of alkali-activated blast furnace slag-based systems. To study the effectiveness of the lignosulfonate plasticizer, yield stress, heat flow, adsorption and zeta potential were monitored depending on the amount and time that the plasticizer was added to the system. The results show that the type of activator used in the mixtures plays an important role. NaOH-activated samples revealed the best efficiency of lignosulfonate plasticizers. A key factor in studying the behavior of the studied mixtures was the measurement of the zeta potential, which provided insight into the surface charge of blast furnace slag particles related to the ability of lignosulfonate to adsorb on grains of alkali-activated slag.

### **Keywords**

Alkali activated materials, granulate blast furnace slag, alkaline activator, plasticizer.

FLÍDROVÁ, Michaela. Studium účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované strusky. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/130571>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Lukáš Kalina.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Lukášovi Kalinovi, Ph.D., konzultantce Ing. Valerii Iliushchenko a Ing. Petrovi Hrubému za odborné vedení, ochotu, věnovaný čas a cenné rady. Dále Ing. Michalovi Kalinovi, Ph.D. za obětavou pomoc a odborné vedení při měření zeta potenciálu. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za finanční zázemí, projevenou podporu a trpělivost při studiu.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>7</b>
2.1	ALKALICKY AKTIVOVANÉ MATERIÁLY A JEJICH STRUKTURA .....	7
2.2	STRUSKA.....	9
2.2.1	Vysokopecní struska .....	9
2.2.1.1	Fázové složení vysokopecní strusky v závislosti na použité technologii chlazení .....	11
2.2.1.2	Granulovaná vysokopecní struska .....	12
2.3	AKTIVÁTORY .....	13
2.3.1	Vodní skla .....	13
2.3.1.1	Mechanismus alkalické aktivace strusky vodním sklem .....	14
2.3.1.2	Vliv povahy aktivátorů na vývoj tepla.....	15
2.4	ALKALICKÁ AKTIVACE .....	17
2.4.1	Princip alkalické aktivace neboli hydratace strusky .....	17
2.4.2	Průběh alkalické aktivace z hlediska povrchové chemie částic strusky .....	19
2.5	PLASTIFIKÁTORY A SUPERPLASTIFIKÁTORY .....	20
2.5.1	Mechanismus plastifikace .....	21
2.5.2	Základní typy plastifikačních přísad .....	22
2.5.3	Polyakrylátové superplastifikátory.....	22
2.5.3.1	Polykarboxylátový superplastifikátor v alkalicky aktivovaných materiálech .....	23
2.5.4	Lignosulfonátové plastifikátory.....	26
2.5.4.1	Lignosulfonátový plastifikátor v alkalicky aktivovaných materiálech .....	28
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>29</b>
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY .....	29
3.1.1	Granulovaná vysokopecní struska .....	29
3.1.2	Alkalický aktivátor .....	29
3.1.3	Plastifikátor .....	30
3.1.4	Voda .....	30
3.2	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	30
3.3	POPIS POUŽITÝCH METOD.....	31
3.3.1	Příprava vzorků na bázi alkalicky aktivované VPS.....	31
3.3.1.1	Příprava past pro stanovení zpracovatelnosti .....	31
3.3.1.2	Příprava směsí pro měření adsorpce .....	32
3.3.1.3	Příprava past pro kalorimetrické stanovení.....	33
3.3.1.4	Příprava směsí pro měření zeta potenciálu .....	33
3.3.2	Měření rozlivu past pro stanovení jejich zpracovatelnosti .....	33
3.3.3	Stanovení pomocí UV-VIS spektrofotometrie .....	34
3.3.4	Izotermální kalorimetrie.....	35
3.3.5	Stanovení zeta potenciálů .....	35
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>36</b>
4.1	Vliv plastifikačních přísad na zpracovatelnost alkalicky aktivovaných směsí .....	36
4.2	Stanovení adsorbovaného množství LS na zrna alkalicky aktivované strusky .....	40
4.3	Kalorimetrické stanovení .....	42
4.4	Stanovení zeta potenciálu dispergovaných částic alkalicky aktivované strusky .....	45
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>CITACE .....</b>	<b>51</b>

7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	58
8	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	59
9	SEZNAM TABULEK.....	61

# 1 ÚVOD

V současné době je cement hned po vodě druhou nejvíce používanou látkou na světě [1]. Už to naznačuje, jaké množství cementu se musí vyprodukovat. Při jeho výrobě vzniká současně velké množství emisí v podobě  $\text{CO}_2$  a dalších nežádoucích látek, ať už během výroby, dopravy či zpracování. I přes to, že cementárny podléhají přísným kontrolám, využívají systémů redukcí těchto emisí a musí nakupovat emisní povolenky, patří cementářským průmyslům 3. příčka s největší produkcí  $\text{CO}_2$  na světě. Snahou současné doby je snížit spotřebu neobnovitelných surovin, a naopak zvýšit používání druhotných surovin, u kterých zároveň nebude produkce emisí tak výrazná a oproti cementu se sníží. Proto se výzkum zaměřuje na alkalicky aktivované systémy, kam patří i alkalicky aktivovaná struska. Kromě toho, že alkalicky aktivované materiály lze vyrábět z druhotných surovin, jejich výhoda spočívá rovněž v tom, že při jejich výrobě nevzniká žádný  $\text{CO}_2$ , což těmto materiálům z ekologického hlediska přislíbujeme značný potenciál. Obecně alkalicky aktivované vysokopevní strusky vynikají trvanlivostí vysokou pevností a částečnou odolností proti vysokým teplotám.

Protože alkalicky aktivované materiály by se mohly stát vhodnou náhradou konstrukčních materiálů na bázi klasického portlandského cementu, je vhodné se těmto materiálům dále věnovat se snahou o zlepšení jejich vlastností. Proto se tato práce zabývá studiem účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované strusky. Přidavek plastifikátoru do alkalicky aktivované strusky by mohl vést ke zlepšení zpracovatelnosti a popřípadě i mechanických vlastností a trvanlivosti tohoto materiálu, čímž by umožnil přípravu směsí s nízkým vodním součinitelem. Zpracovatelnost cementových past s přídavkem plastifikátoru závisí především na jeho typu, molekulární struktuře a chemickém složení. Pro sledování účinnosti plastifikátoru v systému alkalicky aktivované strusky pomocí NaOH nebo vodního skla (VS) byl vybrán plastifikátor na bázi lignosulfonátu.

Chemické přísady nejsou účinné ve všech různých prostředích cementových materiálů a je třeba je navrhnout případ od případu. Mezi běžně používané alkalické aktivátory patří NaOH a VS. Rozdíl mezi těmito aktivátory je takový, že VS poskytuje konečné pevnosti pojiva alkalicky aktivované strusky podobné kvalitnímu portlandskému cementu v závislosti na modulu aktivátoru a dávkování, zatímco jeho rychlost hydratací je pomalejší než při použití hydroxidů alkalických kovů. Pro sledování změn toku tepla během hydratačních reakcí a rozdílů v závislosti na dávce alkalického aktivátoru či plastifikátoru, a to jak z hlediska rozsahu, tak i délky uvolňování tepla byla použita izotermická kalorimetrie. Tekutost pasty byla sledována změnami reologických vlastností, konkrétně napětím na mezi kluzu. Pasta s nižšími hodnotami meze kluzu se obecně považuje za žádoucí, protože snižuje energii potřebnou k čerpání betonové směsi a zvyšuje schopnost vyplňovat dutiny při pokládání betonu. Betony bývají obvykle smíchány určitou dobu před umístěním, takže je důležité vyhnout se vysokým nárůstům meze kluzu v raném stáří čerstvého betonu, která vede k tuhnutí cementové pasty, což ovlivňuje zpracovatelnost pojiva při přípravě a umístění. To je kontrolováno použitím organických plastifikačních přísad, které prodlužují dobu zpracovatelnosti, a přesto vykazují vysoké počáteční pevnosti. Tyto přísady jsou navrženy tak, aby řídily povrchové interakce, a

tak mohou snížit mez kluzu směsi, snížit pravděpodobnost náhlého zvýšení meze kluzu během reakčního procesu a řídit rychlost tuhnutí.

Ve srovnání s chemií portlandského cementu poskytuje přidání alkalického aktivátoru vyšší pH a odlišné prostředí elektrolytů v čerstvé pojivové pastě, což vede k rozdílům v povrchových nábojích částic, a tedy i elektrostatickým interakcím mezi částicemi. Nicméně, povrchová chemie alkalicky aktivovaných pojiv s přídavkem lignosulfonátu (LS) není ještě příliš dobře známa, a proto tato práce poskytuje pohled na účinky lignosulfonátového plastifikátoru přidaného do alkalicky aktivované strusky s různým typem či dávkou aktivátoru z pohledu reologických vlastností pasty. Ke sledování změn elektrických sil dvou vrstev v různých prostředích pH a elektrolytů, které určují náboje na povrchu částic, bylo v této práci použito měření zeta potenciálu. Výsledkem studie je porozumění vztahu mezi napětím na mezi kluzu a zeta potenciálem aktivované struskové pasty s plastifikátorem a bez něj.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

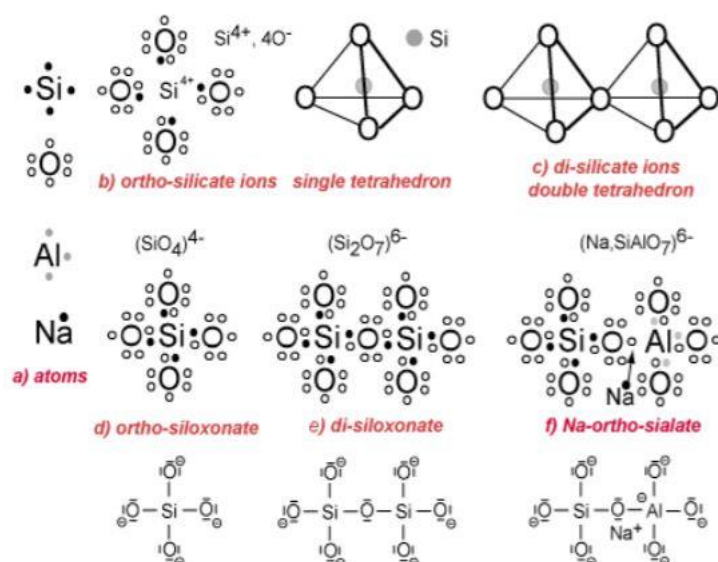
### 2.1 Alkalicky aktivované materiály a jejich struktura

Alkalicky aktivované materiály (AAM) jsou kompozitní látky vznikající ze surovin s latentní neboli skrytou hydraulitou. Při smísení latentně hydraulické látky s vodou nedochází k hydratačním reakcím nebo jen na úrovni, kterou můžeme zanedbat, ale pokud je k vodě přidán aktivátor v určitém množství jsou pak tyto směsi schopné tuhnout a následně tvrdnout. [2]

Jedna z látek nejvíce používaná ve stavebnictví je beton, což je rovněž kompozitní materiál, mezi jehož hlavní složky patří kamenivo, pojivo a voda. Běžný beton narozdíl od AAM obsahuje pojivo, které tvoří nejčastěji cement neboli prášková látka s hydraulickými vlastnostmi, jehož funkce spočívá ve spojení nesoudržných zrn kameniva v soudržné celky. Tedy po smísení směsi s vodou dochází na základě fyzikálních procesů a chemických reakcí mezi minerálními fázemi cementu a vody (tzv. hydratace) ke vzniku kaše, což se projeví samovolným tuhnutím a vznikem pevného tělesa. [3]

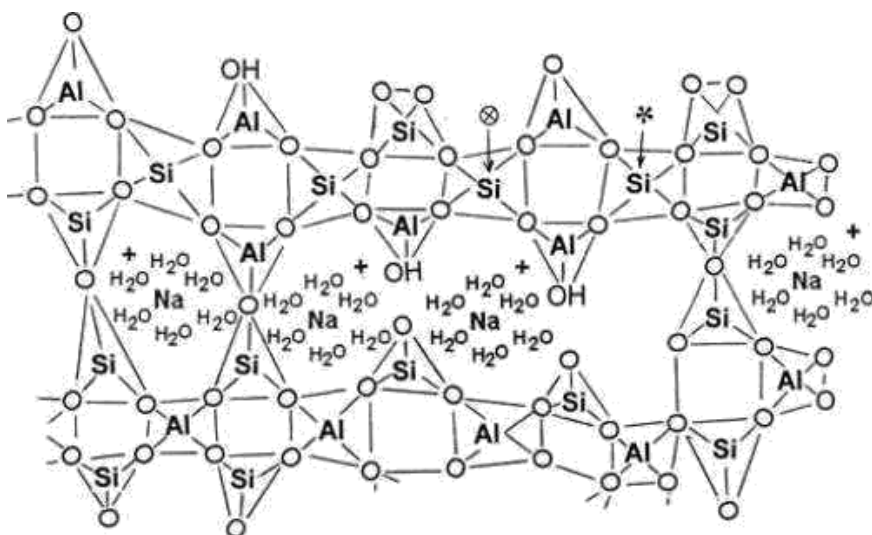
V této práci využíváme speciální pojivo, které patří do skupiny AAM. Alkalická aktivace probíhá za velmi vysokého pH. Nejčastěji se jako aktivátory využívají sloučeniny alkalických kovů (uhličitany, křemičitany, hydroxidy nebo vodní skla). Přídavek aktivátoru vyvolá štěpení vazeb aluminosilikátu, což je proces označovaný jako alkalická aktivace doprovázená následnou polykondenzací, při níž dochází ke vzniku nových fází. Tyto reakce většinou probíhají v přítomnosti vody. Protože alkalická aktivace probíhá za velmi vysokých hodnot pH, jsou tyto speciální pojiva označována jako AAM. Ty se pak rozdělují podle obsahu vápníku v pojivové složce. Konečné produkty alkalické aktivace se pak liší podle jeho obsahu v pojivu. [2],[4],[5],[6],[7],[8],[9]

U materiálů s nízkým obsahem vápníku, jako jsou metakaolíny, jílové hmoty a popílký se předpokládá vznik zeolitických fází během tzv. geopolymerace. Tyto fáze vznikají vzájemným řetězením hlinitanových a křemičitanových tetraedrů. Vlivem různorodého složení surovin vznikají různé typy produktů v geopolymerní směsi. Obr.č. 1 znázorňuje základní druhy atomového uspořádání podle iontových (a-c) a kovalentních (d-f) vazeb. [6],[10],[11],[12]



Obr.č. 1: Základní zobrazení atomového uspořádání dle Davidovitse. [6]

U materiálů s vysokým obsahem vápníku jako je vysokopecní struska dochází při alkalické aktivaci ke vzniku C-S-H gelů. Předpokládají se podobné produkty jako u portlandského cementu (C-S-H gely, portlandit a ettringit), rozdílem ale je přítomnost portlanditu ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Alkalicky aktivované systémy mají převážně amorfni strukturu a portlandit neobsahují. Schématicky je tato struktura zobrazena na Obr.č. 2. Alkalicky aktivovaný systém se vyznačuje nahodilým uspořádáním tetraedrů, které jsou vzájemně vázány přes kyslík. Obsažená voda se vyskytuje zejména v pórech a C-S-H gelu. Z části zde voda plní funkci reologické vody a působí tak jako nosič alkalického aktivátoru. [5],[8],[9],[13],[14],[15]



Obr.č. 2: Schéma neuspořádaného alkalicky aktivovaného systému. [15]

## 2.2 Struska

Struska je do šedo-černa zabarvený hrubozrnný materiál s ostrými hranami a skelným leskem, který vzniká ve velkých objemech jako vedlejší produkt termických a spalovacích procesů. V přírodě jsou jejich zdrojem místa s vulkanickou činností. Při tavení a rafinaci kovů vzniká jedna z nejznámějších strusek, a to struska metalurgická. Strusky obecně vznikají při řízeném spalování pevných paliv nebo odpadů, kde slouží k zamezení vzniku struskového kamene nebo popele v topeništi pece, ale i k odstranění nežádoucích příměsí z taveniny kovů nebo k vytvoření ochranné vrstvy na hladině taveniny kovu (vlivem jejich nižší hustoty, než mají kovy), která zabraňuje opětovné oxidaci kovových složek.[2],[16]

V závislosti na konkrétní technologii může struska nabývat různého chemického složení. Strusky dělíme na ocelářské, slévárenské, vysokopeční, což jsou strusky vytvářející se během metalurgických procesů, ale patří sem i strusky vznikající při výrobě neželezných kovů. Vysokopeční struska (VPS) má narozdíl od ostatních strusek (ocelářských, slévárenských) téměř konstantní chemické a fázové složení, což jí umožňuje širší využití (např. ve stavebnictví). Kvůli proměnlivé jakosti oceli a litiny mají ocelářské a slévárenské strusky širší interval chemického a fázového složení, který je řadí mezi druhotné suroviny. Z důvodu variabilního složení těchto strusek končí většina na skládkách jako odpad nebo je lze díky obsahu sloučenin kovů ještě metalurgicky recyklovat. Recyklace strusek patří mezi ekonomicky významnou oblast hutní výroby.[2],[16],[17]

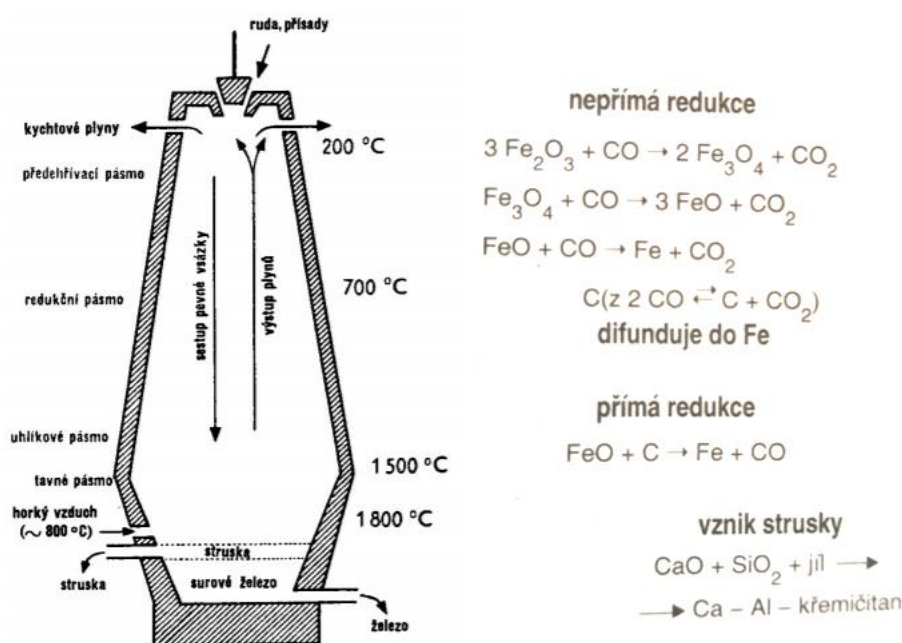
Praktické využití strusek:

- při výrobě cementu,
- v dopravní a inženýrské výstavbě sítí,
- při výstavbě násypů, obsypů a zásypů,
- při budování podkladových vrstev pro komunikace,
- jako posypový materiál pro zimní údržbu komunikací,
- při výrobě tepelné izolace jako minerální vlna. [16]

### 2.2.1 Vysokopeční struska

Vysokopeční struska vzniká při výrobě železa ve vysoké peci zobrazené na Obr.č. 3. Je tvořena složkami železné rudy, zbytku koksu, vápence a jiných materiálů. Železo se vyrábí redukcí železné rudy koksem (z kvalitního černého uhlí), který ve vysoké peci slouží rovněž jako palivo. Protože železná ruda obsahuje nejen oxidy železa (hematit, magnetit), ale taky tzv. hlušinu, což je směs, kterou tvoří křemen ( $\text{SiO}_2$ ), sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), jílovina (hlinito-křemičitany) a sloučeniny obsahující síru a fosfor, přidává se do aglomerační směsi ještě tavidlo neboli mletý prášek  $\text{CaCO}_3$ . Uhlíčitan vápenatý vytváří strusku, ve které jsou zachyceny nečistoty a pomáhá při uvolňování Fe ze železné rudy. Princip spočívá v tom, že se při teplotě nad  $600^\circ\text{C}$  vápenec tepelně rozkládá za vzniku  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$ , popřípadě i  $\text{MgO}$ , pokud vápenec obsahoval i určitý podíl  $\text{MgCO}_3$ . Složky hlušiny, které zhoršují vlastnosti železa vytváří při teplotě přibližně  $1700^\circ\text{C}$  společně s  $\text{CaO}$  (popř. i  $\text{MgO}$ ) a popelu z koksu vysokopeční strusku.

Konečná struska by měla mít takové chemické složení a fyzikální vlastnosti, které zaručí dokonalé odsíření surového železa, dokonalou redukci oxidů železa a vysoký stupeň redukce oxidu manganu.[2],[18]



Obr.č. 3: Schéma vysoké pece. [19]

V Tab. 1 je vyjádřené proměnlivé prvkové složení VPS ve formě oxidů. Rozpětí hodnot v tabulce představuje průměrné složení vysokopecní struky produkované v osmi zemích. Základními prvky jsou Ca, Si, Al a Mg, jejichž obsah se vztahuje k oxidům. [18]

Tab. 1: Chemické prvkové složení VPS. [18]

Složka	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
w [hm. %]	34-43	33-37	8-16	5-14	0,5-1,1	0,3-2	0,9-2

Podobně jako u cementu můžeme poměr hlavních oxidů vyjádřit pomocí modulů. Velmi důležitým parametrem je poměr mezi kyselými a zásaditými složkami, takzvaný modul zásaditosti ( $M_z$ ): [21]

$$M_z = \frac{w(\text{CaO}) + w(\text{MgO})}{w(\text{SiO}_2) + w(\text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad /1/$$

kde  $w$  je hmotnostní zlomek příslušného oxidu. Podle výsledné hodnoty modulu zásaditosti můžeme strusky rozdělit na kyselé ( $M_z < 1$ ), zásadité ( $M_z > 1$ ), vysoce hydraulické ( $M_z > 1,7$ ) a strusky se slabě hydraulickými vlastnostmi ( $M_z = 1,1-1,4$ ).

Dalším modulem je modul aktivity ( $M_a$ ), který lze vyjádřit jako poměr látkového množství oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, což znázorňuje vzorec /2/. Čím je hodnota tohoto modulu

vyšší u zásadité strusky, tím jsou lepší její hydraulické vlastnosti. Tyto vlastnosti, ale ovlivňuje i příměs, která částečně nahrazuje vápník ve vznikajících sloučeninách. Při tomto procesu tedy vznikají látky, které snižují hydraulickou aktivitu strusek (př.: FeS, MnS a Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nebo naopak zvyšují reaktivitu amorfní fáze (CaS). [22]

$$M_a = \frac{n(Al_2O_3)}{n(SiO_2)}, \quad /2/$$

kde  $n$  je látkové množství příslušného oxidu.

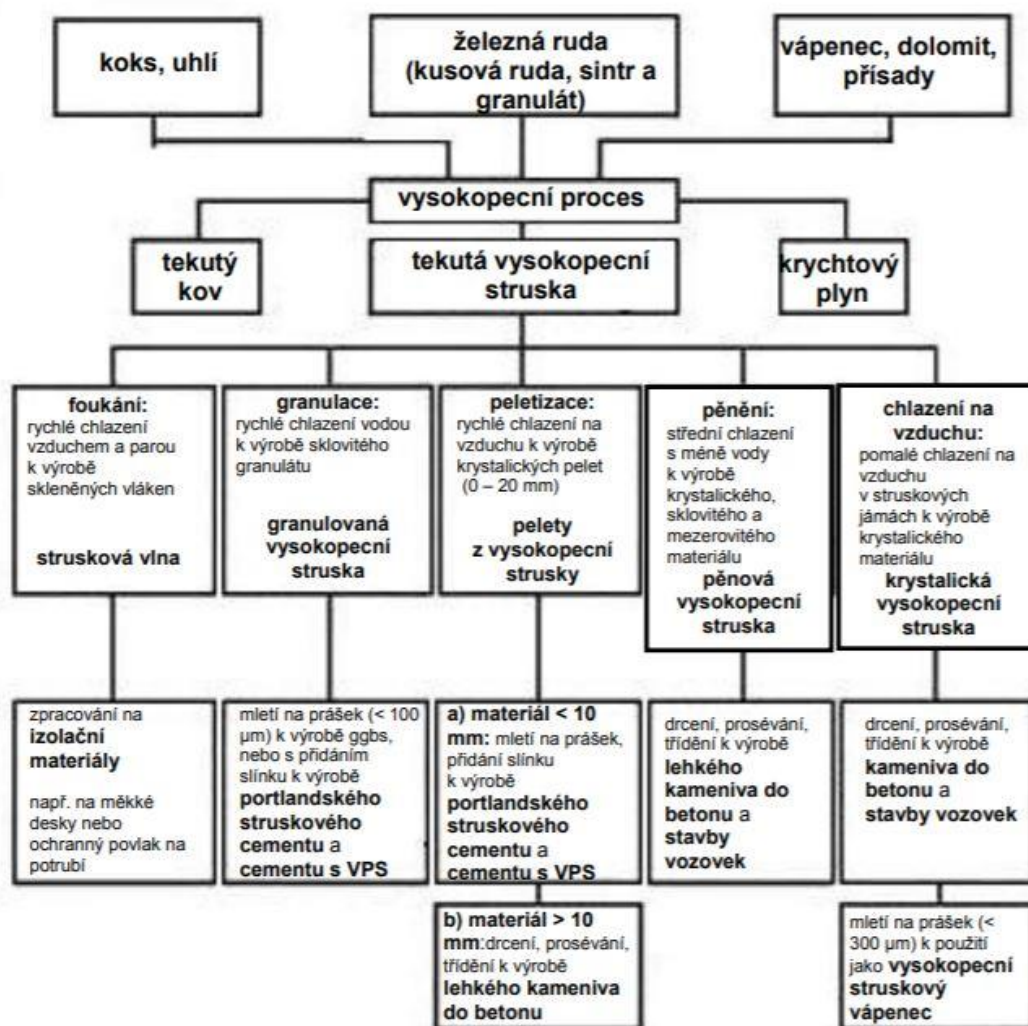
### **2.2.1.1 Fázové složení vysokopecní strusky v závislosti na použité technologii chlazení**

Fázové složení vysokopecní strusky je závislé na jejím složení a na způsobu a rychlosti ochlazování, jehož způsoby znázorňuje Obr.č. 4. Chlazení taveniny strusky by mělo probíhat dostatečně rychle, aby se zabránilo nežádoucí krystalizaci, a tím byly v co nejvyšší míře zachovány amorfní fáze. Důvodem je, že jen VPS s vysokým obsahem amorfní neboli skelné fáze vykazují latentně hydraulické vlastnosti. Tedy u nedostatečně rychle zchlazené strusky dochází ke ztrátě latentně hydraulických vlastností. [4],[6],[13]

Při pomalém ochlazování zásadité VPS tvoří krystalickou fázi hlavně melilit (tuhý roztok gehlenitu s akermanitem), gehlenit (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> neboli C<sub>2</sub>AS) a akermanit (2CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub> neboli C<sub>2</sub>AS<sub>2</sub>). Dalšími fázemi mohou být pseudowollastonit (CS), rankinit (C<sub>3</sub>S), C<sub>2</sub>S ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ), merwinit (C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub>), montičelit (CMS) a oldhamit (CAS). U strusek kyselého charakteru dochází vlivem pomalého chlazení k tvorbě minerálních fází, mezi které patří anortit (CAS<sub>2</sub>) a diopsid (CMS<sub>2</sub>). Naopak při rychlém chlazení vzniká vysoký podíl amorfní skelné fáze, ale i v této skelné fázi se mohou nacházet krystalické fáze, které tvoří např. merwinit, melilit, kalcit a křemen. Rovněž platí, že při chlazení kyselé strusky dochází k nárůstu viskozity, zatímco u zásadité strusky je viskozita při chlazení menší, a proto lépe krystalizují a hůře se granulují.[2],[23],[24]

Dle zvoleného postupu chlazení dělíme VPS na: [25]

- krystalickou (vzniká pomalým chlazením a lze využít pouze jako kamenivo)
- semikrystalickou neboli pěnovou (vzniká procesem pění s menším obsahem vody a vyznačuje se nižší objemovou hmotností)
- VPS v podobě sklovitých vláken (vzniká rychlým chlazením (tzv. foukáním) směsí vzduchu a vodní páry, která způsobí vznik struskové vlny neboli vláken a lze ji využít jako izolační materiál)
- peletizovanou (vzniká při rychlém chlazení pomocí vzduchu a je vhodná pro alkalickou aktivaci)
- granulovanou (vzniká při rychlém chlazení vodou a je nejvhodnější pro následnou alkalickou aktivaci)



Obr.č. 4: Schéma výroby a dělení VPS podle zvolené technologie chlazení. [25]

### 2.2.1.2 Granulovaná vysokopecní struska

Granulovaná vysokopecní struska (GVS) vzniká, jak již bylo výše zmíněno při rychlém ochlazení vodou, po kterém následuje proces mletí na prášek s velikostí částic menší než 100 µm, čím se značně zvětší její měrný povrch (podle požadované reaktivnosti). Jemně mletá GVS je práškové latentně hydraulické pojivo šedo-bílého zbarvení. Právě kvůli jejím latentně hydraulickým vlastnostem se dnes využívá jako příměs do cementu a betonu. Převážně se používá do cementových směsí, zdících malt (zlepšuje a prodlužuje jejich zpracovatelnost), v cementovém mléku (reguluje vysoké teploty během procesu hydratace) a v místech s agresivním prostředím. V některých částech Evropy se již používá jako základ do betonu namísto cementu. Z tohoto důvodu lze říct, že se z původně odpadní suroviny stává „nedostatkové zboží“, jehož výhoda je i na straně ekonomické. GVS v nenamleté podobě lze rovněž využít, a to jako kamenivo do betonu nebo do podkladu vozovek. [25],[26]

## 2.3 Aktivátory

Aktivátory jsou vysoce alkalické sloučeniny, které mají schopnost rozpouštět fáze a struktury hlinito-křemičitanových prekurzorů, a tím umožňují a urychlují jejich hydrataci, při níž dochází ke vzniku pojiva. Rozvojem hydratačních procesů dochází k tuhnutí a tvrdnutí směsí. Druh a koncentrace alkalického aktivátoru má vliv na rychlost reakce, zpracovatelnost a výsledné vlastnosti AAM, ale zároveň každý druh aktivátoru vede reakce odlišným mechanismem, přičemž dochází ke vzniku různých hydratačních produktů. [4],[27],[28]

Alkalickým aktivátorem může být celá řada látek, které lze klasifikovat do 6 skupin podle jejich chemického složení: [4],[29],[30]

- zásady (hydroxidy):  $\text{MeOH}$ ,
- křemičitany (silikáty):  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,
- hlinitany (alumináty):  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- hlinitokřemičitany (aluminosilikáty):  $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$ ,
- slabé bezkřemičité (nesilikáty) soli kyselin:  $\text{Me}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MeF}$ ,
- silné bezkřemičité soli kyselin:  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ,

kde Me obvykle představuje kation  $\text{Na}^+$ , méně často  $\text{K}^+$ , výjimečně  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  a  $\text{Rb}^+$ . Mezi nejčastěji používané aktivátory patří vodní skla, hydroxidy, křemičitany a případně hlinitany a uhličitany. [4],[28]

### 2.3.1 Vodní skla

Vodní sklo můžeme zařadit do skupiny rozpustných silikátů a křemičitanů. Konkrétně se jedná o koloidní roztok alkalických křemičitanů, vznikající rozpuštěním příslušného alkalicko-křemičitého skla ve vodě. Rozpustné křemičitany jsou kombinací oxidu alkalického kovu  $\text{Me}_2\text{O}$  (sodného, draselného a lithného), oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  a vody. Obecný vzorec rozpustných alkalických křemičitanů je  $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kde Me je alkalický kov. Velikost částic běžně používaných vodních skel se pohybuje v rozmezí 1 – 500 nm.

Vodní sklo je nejobvyklejším alkalickým aktivátorem, které řadíme k nehydraulickým pojivům (tvrdnou za normální teploty). Většinou je nutné u průmyslově vyráběného VS upravit jeho silikátový modul /3/ před použitím k alkalické aktivaci. Silikátový modul ( $M_s$ ) vyjadřuje poměr látkového množství  $\text{SiO}_2$  k látkovému množství  $\text{Na}_2\text{O}$ .

$$M_s = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Na}_2\text{O})}, \quad /3/$$

kde  $n$  je látkové množství příslušného oxidu kovu.

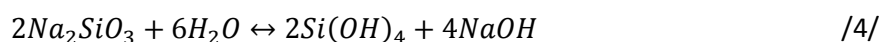
Komerčně vyráběné sodné vodní sklo většinou dosahuje hodnot silikátového modulu v intervalu 2,3 – 3,3. Nejčastěji se toto vodní sklo upravuje, tak aby se hodnota modulu pohyboval v rozmezí 1,0 – 2,0. V této práci bylo sodné vodní sklo upraveno pomocí  $\text{NaOH}$ , na

interval modulu od 0,1 do 1. Množství Na<sub>2</sub>O, které přidáváme do systému během alkalické aktivace, se označuje jako dávka, která značí jeho obsah v hm. % oproti hmotnosti pojivové složky, která je tímto způsobem aktivována. Vodní skla obsahují 40 – 60 hm. % vody. [28],[31],[33],[34],[35],[36]

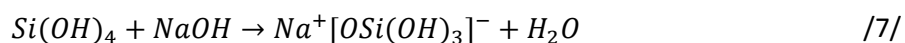
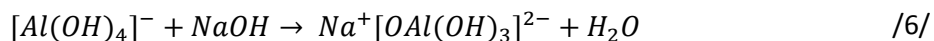
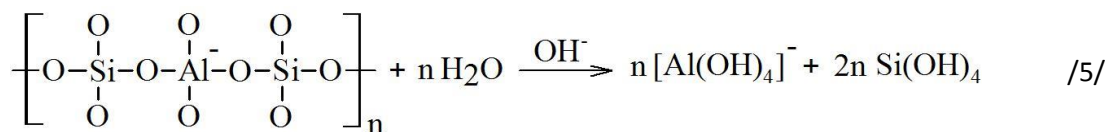
### 2.3.1.1 Mechanismus alkalické aktivace strusky vodním sklem

V této práci dochází k aktivaci mleté vysokopecní strusky pomocí vodního skla nebo hydroxidu sodného. V této kapitole je popsán mechanismus alkalické aktivace pomocí vodního skla, který je rovněž platný i pro hydroxid.

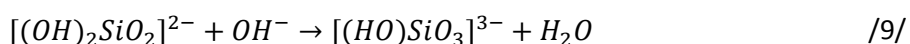
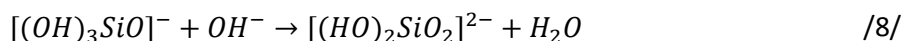
Rovnice /4/ znázorňuje hydrolyzu křemičitanu sodného, která probíhá ve vodním skle, při níž dochází ke vzniku kyseliny orthokřemičité a hydroxidu sodného. [52]



V silně alkalickém prostředí dochází k přerušení kovalentních vazeb (Si-O-Si, Si-O-Al a Al-O-Al) ve skelné fázi VPS zobrazeno v rovnici /5/. Produkty této reakce dále reagují s NaOH podle rovnic /6/ a /7/, za vzniku aluminosilikátových a silikátových monomerů.

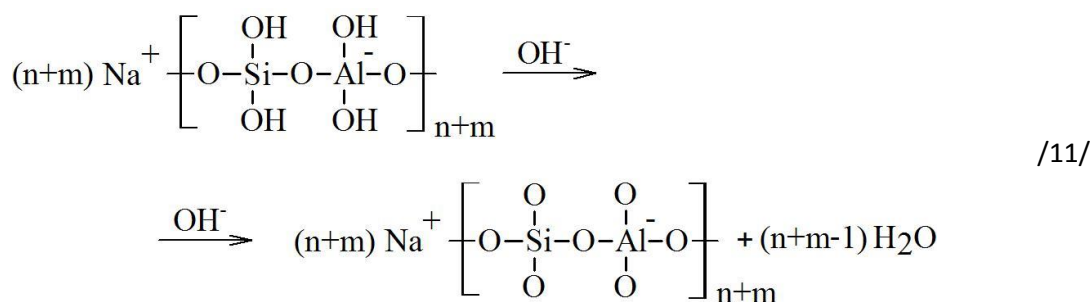
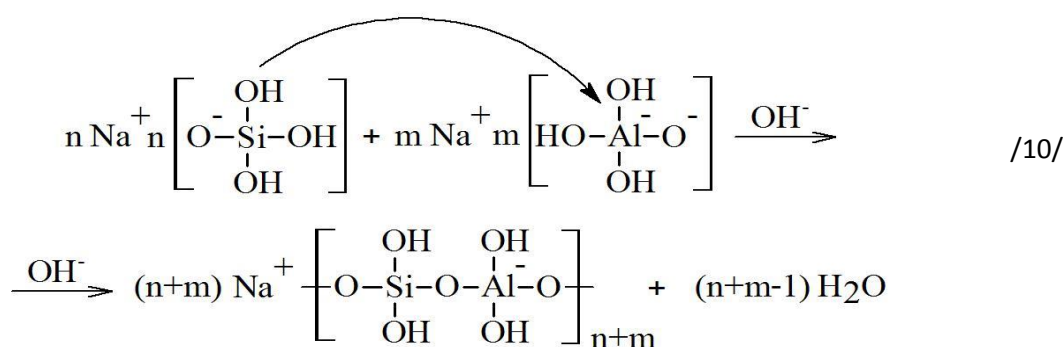


V dalším kroku reaguje aniont z reakce /7/ s hydroxidovými anionty za vzniku meziproductu dle rovnice /8/ a /9/, který následně reaguje s vápenatými a hydroxidovými ionty za vzniku hlavní fáze hydratované VPS, kterou je C-S-H gel. Do struktury tohoto gelu může být začleněn i hliník a tím by vznikal C-A-S-H gel. [52],[53]





V silně bazickém prostředí alkalických kovů může rovněž probíhat i intramolekulární polykondenzace znázorněna v rovnici /10/. K této reakci dochází vlivem adičně-eliminačních nukleofilních reakcí mezi  $[\text{OAl}(\text{OH})_3]^{2-}$  a  $[\text{OSi}(\text{OH})_3]^-$ . Produktem této reakce vznikají řetězovité molekuly, tvořené křemičitanovými a hlinitanovými tetraedry s atomy kyslíku ve svých vrcholech. Hliník je stejně jako křemík čtyřvázný, zde ale nese záporný náboj s oxidačním číslem III, který kompenzují sodné kationty nacházející se v okolí hliníku. Pokud by nastala další polykondenzace /11/ mezi jednotlivými řetězci vedlo by to ke vzniku složité 3D sítě, která je amorfni nebo popřípadě semikrystalická a označuje se jako N-A-S-H gel. Během aktivace mohou rovněž probíhat vedlejší reakce, které vedou ke vzniku krystalických fází (př. gismondit, tobermolit, zoisit nebo wairakit). [53]



### 2.3.1.2 Vliv povahy aktivátorů na vývoj tepla

Vlastnosti strusky, povaha a dávkování aktivátorů hrají rozhodující roli při stanovení charakteristik tepelného vývoje alkalicky aktivovaných struskových cementů. Shi a Day [42] se zabývali studiem křivek popisujících vývoj tepla alkalicky aktivovaných struskových cementů aktivovaných různými aktivátory.

Křivka příslušející třídě I na Obr.č. 5 popisuje průběh vývoje tepla směsi mleté VPS s vodou nebo s  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Na křivce, která byla měřena v průběhu 72 hodin, je možné vidět pouze jediný vrchol, a to na jejím počátku, který symbolizuje velmi malý vývoj tepla. U těchto směsí nedošlo během testovací doby k jejich ztvrdnutí. Ve chvílích, kdy dojde ke kontaktu granulované VPS

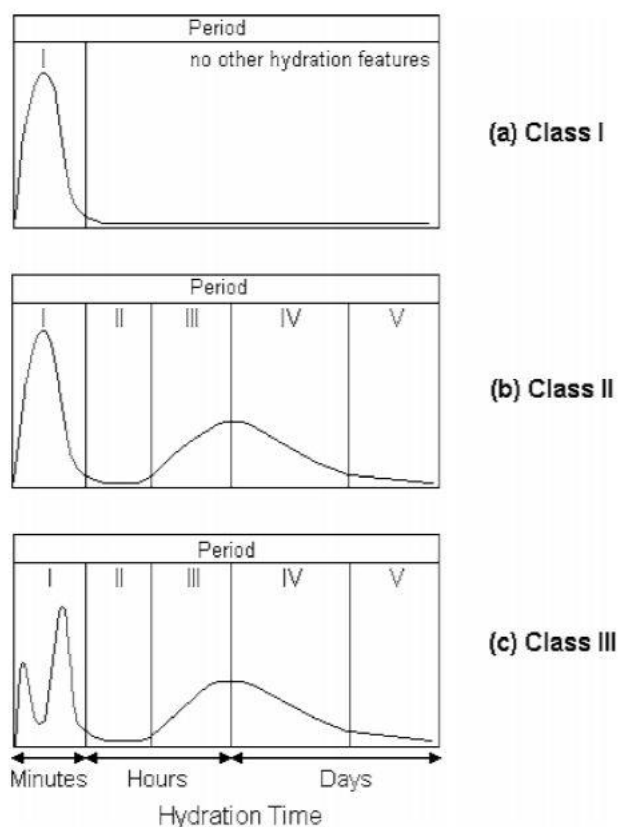
s vodou, vazby na jejich povrchu (Si-O, Al-O a Ca-O) se rozbijí polarizačním účinkem  $\text{OH}^-$ . Vzniklé rozpuštěné druhy se nacházejí ve vodné formě  $(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$ ,  $(\text{H}_4\text{AlO}_4)^-$  a  $\text{Ca}^{2+}$ . Jelikož je vazba Ca-O mnohem slabší než vazby Al-O a Si-O je koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  ve vodě vyšší než koncentrace ostatních iontů a na povrchu částic strusky se rychle tvoří vrstva bohatá na Si a Al. Tato vrstva je schopná adsorbovat část  $\text{H}^+$  ve vodě, což vede k zvýšení koncentrace  $\text{OH}^-$ . I přesto tato koncentrace  $\text{OH}^-$  nemůže rozbít dostatek vazeb k vytvoření významného množství C-S-H, C-A-H nebo C-A-S-H.

Třída II znázorňuje křivku stejnou jako je kalorimetrická křivka typická pro portlandský cement. Křivka je tvořena předindukčním obdobím (I), ve kterém se nachází jeden počáteční pík. Tento pík vzniká v důsledku smáčení a rozpouštění částic strusky. Následuje indukční období (II) během, kterého se začínají tvořit nuklea CH a C-S-H a zároveň se dosahuje úrovně přesycení roztoku  $\text{Ca}^{2+}$ . Další pík tzv. hydratační narůstá v období (III), což je perioda označovaná jako zrychlená poindukční, v níž dochází k počátečnímu růstu hydratačních produktů. Poté následuje zpomalená perioda (IV) zahrnující postupný růst hydratačních produktů a vývoj mikrostruktury. Konečný stupeň (V) jinak označovaný jako difúzní perioda je doprovázen postupující tvorbou mikrostruktury.

Typickým příkladem je hydratace struskového cementu aktivovaného NaOH. Na polohu a velikost těchto dvou vrcholů má vliv jak povaha a dávkování aktivátoru, tak i teplota hydratace. Aktivátory v této třídě mají vysoké hodnoty pH a ve chvílích, kdy jsou jejich roztoky smíchány se struskou, může dojít vlivem  $\text{OH}^-$  k rozbití nejen vazby Ca-O, ale i významného počtu vazeb Si-O a Al-O jelikož hydroxid vápenatý má mnohem vyšší rozpustnost než C-S-H, C-A-H a C-A-S-H. Tedy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se z roztoku nemůže vysrážet.

U křivky příslušející třídě III se objevují v předindukční periodě dva píky a po indukční periodě se objeví jeden zrychlený hydratační pík. Příkladem takového průběhu hydratace je směs strusky aktivované vodním sklem ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Počáteční pík vzniká v důsledku smáčení a rozpouštění částic strusky jeho výška je ovlivněna povahou aktivátoru a teplotou hydratace. Další pík je projev reakce mezi  $\text{Ca}^{2+}$  ze struskových částic a aniontů nebo aniontových skupin z aktivátoru, která má vliv na vznik produktů (C-S-H) určujících dobu tuhnutí a pevnosti cementových past.

Kombinace dvou či více aktivátorů změni charakteristiky vývoje tepla a celkový vývoj cementu v závislosti na povaze a podílu každého aktivátoru. [42]

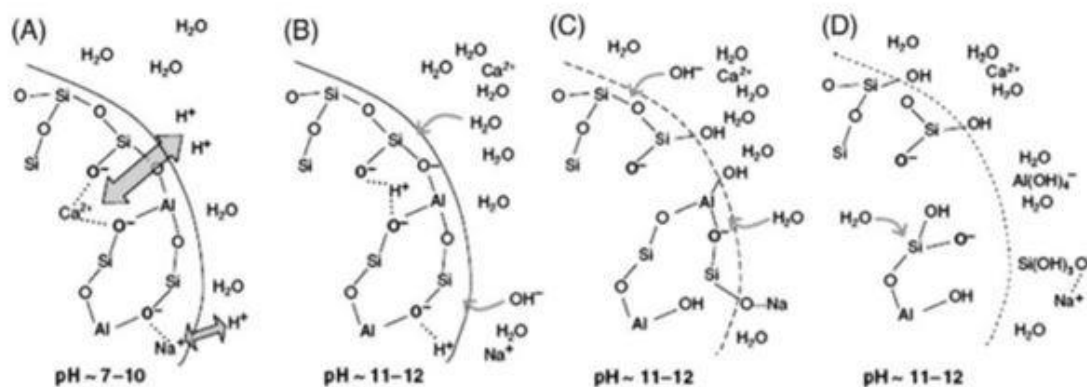


Obr.č. 5: Schématické znázornění kalorimetrických křivek pro alkalicky aktivované struskové cementy. [42]

## 2.4 Alkalická aktivace

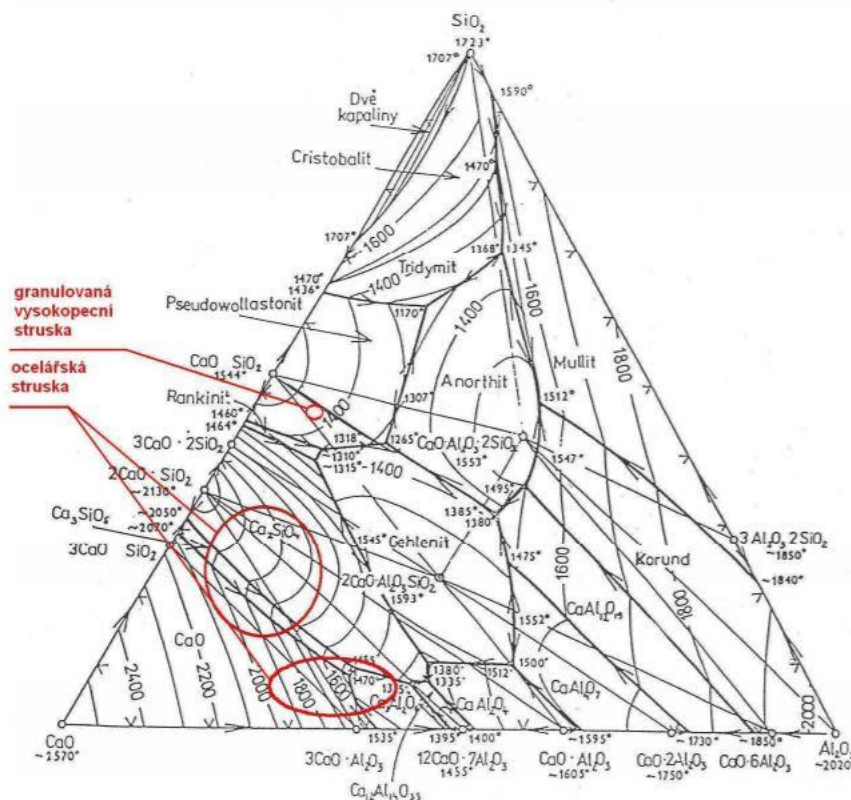
### 2.4.1 Princip alkalické aktivace neboli hydratace strusky

Hydratace je pojem, který slouží k označení chemické reakce cementu s vodou. U alkalicky aktivovaného materiálu jde o interakci prekursoru (mleté VPS), vody a alkalického aktivátoru (v této práci byl použit NaOH a vodní sklo). Během této reakce dochází k rozštěpení struktury VPS a následně k jejím polykondenzačním reakcím a precipitaci (srážení) hydratačních produktů. Hydratace je heterogenní děj, který je řízen různými mechanismy. Především zahrnuje rozpouštění skelných částí strusky viz Obr.č. 6 nukleaci a růstu počátečních pevných produktů, interakce a vazby na rozhraní těchto produktů a následné reakce, které jsou řízeny chemickými rovnováhami a difúzí reaktivních látek skrze již vytvořenou vrstvu produktů. [38],[39]



Obr.č. 6: Mechanismus rozpouštění aluminosilikátové skelné fáze: (A) výměna iontů  $H^+$  za  $Ca^{2+}$  nebo  $Na^+$ , (B) hydrolyza Al-O-Si vazeb, (C) depolymerizace skelné sítě a (D) uvolnění částic Si a Al. [56]

Jak již bylo uvedeno výše, latentně hydraulická pojiva v přítomnosti alkalického aktivátoru vykazují hydraulické vlastnosti, které se projevují tím, že po smísení s vodou směs tuhne a tvrdne. Konečné produkty hydratace jsou nerozpustné ve vodě. Chemické složení lze popsat pomocí následujících oxidů ( $SiO_2$ ,  $CaO$  a  $Al_2O_3$ ), které do systému přináší struska, dobře znázorňuje fázový diagram  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  uvedený na Obr.č. 7. V tomto diagramu je vyznačena oblast granulované VPS. K tomu, aby došlo k alkalické aktivaci těchto hmot je zapotřebí přítomnost skupin  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$  v reaktivní formě (ve formě skla nebo amorfni fáze). [44],[45]



Obr.č. 7: Fázový diagram soustavy  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . [45]

Celá reakce začíná kontaktem VPS s aktivátorem, přičemž dochází k přerušení vazeb Ca-O, Si-O a Al-O (neboli přerušení vazby mezi hlinitanovými a křemičitanovými čtyřstěny) původního materiálu vlivem vysoce alkalického prostředí a vzniklé iontové zbytky vstupují do tekuté fáze. V roztoku je pak vysoký obsah  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , které reagují s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty rozpuštěnými u povrchu částic strusky za vzniku primárního C-A-S-H gelu. Pokud je, ale v roztoku vysoká koncentrace  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a nedostatek  $\text{Ca}^{2+}$  iontů mohou křemičitanové ionty podléhat polykondenzačním reakcím mezi sebou. [46],[47]

Struktura a složení C-A-S-H gelu závisí na složení strusky a na typu použitého alkalického aktivátoru. V této práci byl jako aktivátor použit hydroxid sodný a vodní sklo, u kterých se výsledná struktura liší v uspořádanosti. Více uspořádaná struktura gelu vzniká při aktivaci pomocí NaOH. Alkalickou aktivací vzniklý C-A-S-H gel je velmi podobný C-S-H gelu, který vznikl jako hydratační produkt portlandského cementu. Rozdílem je, že u gelu z VPS je možná přítomnost můstku hlinitanového (nahrazuje křemičitanový ve struktuře gelu). Další odlišnost je v délce řetězce, která je u C-A-S-H gelu delší. Struktura tohoto gelu je tvořena ze dvou vrstev křemičitanových tetraedrických řetězců, mezi nimiž je vrstva CaO.

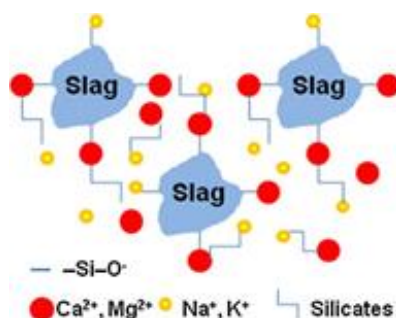
Průběh hydratace velmi ovlivňuje pH aktivátoru, které řídí rozpouštění vysokopecní strusky (obecně prekursoru) a následné reakce v průběhu hydratace. Aktivátor ovlivňuje hydrataci nejen svojí hodnotou pH, ale zároveň i povahou svého aniontu. Příkladem může být aktivátor (vodní sklo), který už obsahuje rozpuštěné křemičitanové ionty, které mohou reagovat s  $\text{Ca}^{2+}$  ionty. Obdobným způsobem jako reagují  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  uvolňující se při rozpouštění strusky. Tím, že aktivátor umožní tyto reakce, odebírá vápenaté ionty z roztoku, a proto podporuje rozpouštění dalšího vápníku ze strusky. V tomto důsledku, poskytují aktivátory s obsahem křemičitanů i přes nižší hodnoty pH vyšší mechanické pevnosti v porovnání s NaOH. [48],[49],[50],[51]

#### **2.4.2 Průběh alkalické aktivace z hlediska povrchové chemie částic strusky**

Jak již bylo popsáno výše, vodní sklo rozpouští skelnou fázi ve strusce, přičemž dochází ke štěpení vazby Si-O-Si za vzniku silanolové skupiny (Si-OH), u které může docházet k iontové výměně. Vznik silanolové skupiny závisí na pH aktivátoru, které je většinou vysoké a tím může vést k deprotonizaci. Při té vznikají skupiny  $\text{SiO}^-$  (silikátové anionty), které se projevují záporným nábojem na povrchu částice strusky. Mezi částicemi působí dvě hlavní síly, a to přitažlivé Van der Waalovy síly a odpudivé elektrostatické síly vyvolané vytvořením dvojité vrstvy proti iontů. Tyto síly pak hrají velkou roli při určování síťové interakce mezi částicemi.

Po rozpouštění strusky obsahuje pórovitý roztok  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  ionty. Tyto ionty jsou přitahovány k zápornému náboji strusky neboli k silanolovým skupinám. Na povrch strusky jsou tedy silikátové anionty adsorbované v oblastech, které nesou místní kladné náboje v důsledku kationtových druhů ( $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$  stínění struskových silanolových skupin), což může vést k silným elektrickým odpudivým silám dvou vrstev mezi částicemi strusky. Tyto odpudivé síly také způsobují oddělení částic, a proto v tomto bodě vedou ke snížení napětí.

V případě, že je v suspenzi vyšší koncentrace křemičitanových iontů oproti  $\text{Ca}^{2+}$  iontům vzniká silná elektrická dvojvrstva, ve které na sebe částice působí odpuzivými silami. Pokud, ale zvýšíme dávku vodního skla, dojde k opačnému jevu, při němž dochází k intenzivnějšímu rozpouštění skelné fáze strusky. Kapalná fáze se tak může rychle stát přesycenou, pokud jde o hydráty křemičitanu vápenatého, což vede k tvorbě gelu a rozvoji některých elektrostatických vazeb. Vlivem většího množství vodního skla se zvýší i množství uvolňovaných kationtů  $\text{Ca}^{2+}$  a popřípadě i  $\text{Mg}^{2+}$  do roztoku, které se lépe adsorbují na silanolové skupiny než sodné kationty, což je znázorněno na Obr.č. 8. Výhodou těchto kationtů je tedy jejich dvojmocnost, která jim umožňuje nejen lepší adsorpci na silanolové skupiny, ale rovněž jim dává možnost vytvořit elektrostatické vazby mezi silanolovými skupinami na různých částicích strusky nebo na rozpuštěných silikátových druzích.



Obr.č. 8 Schématický náčrt elektrostatických mezičásticových sil při vysoké dávce NaVS ve struskové pastě. [55]

Naopak u strusky aktivované alkalickým hydroxidem je zvýšení zeta potenciálu známkou odpuzivých elektrických dvouvrstvých sil, které by mohly snížit mez kluzu. Rychlé rozpouštění strusky a reakce při spotřebě vody způsobují důležité reologické změny v alkalicky aktivovaných pojivech během raných fází reakce, ale přesná povaha těchto změn závisí na chemii aktivačního roztoku.[54],[55]

## 2.5 Plastifikátory a superplastifikátory

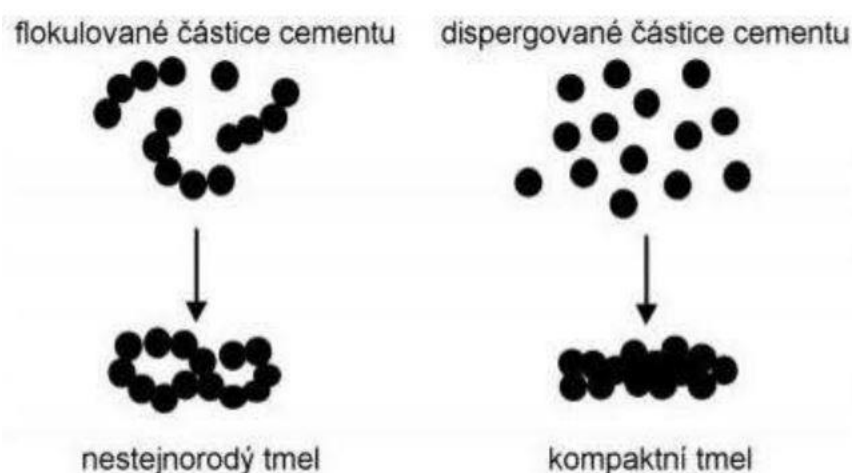
Tyto polymerní látky patří k nejdůležitějším chemickým přísadám známých také pod pojmem přísady silně redukující vodu. Tento pojem vystihuje jejich hlavní úkol, a to snížit množství záměsové vody, což vede ke zvýšení pevnosti výsledného materiálu. Plastifikační přísady v cementové pastě dispergují aglomeráty na jednotlivá zrna, čímž se pastě zvýší tekutost. Jejich použití do past přináší řadu výhod jako je snížení smrštění, zlepšení chemické odolnosti, zvýšení mrazuvzdornosti a jejich přilnavosti k výztuži nebo kamenivu. [57],[58]

Pojem plastifikátor zahrnuje celou řadu organických makromolekulárních látek, které dispergují aglomeráty na jednotlivá zrna, na která se vážou elektrostaticky, a tím zrna získávají záporný náboj. Působením zrn proti sobě dochází vlivem stejného náboje zrn k jejich odpuzování a vytvoření prostoru, do kterého snadno pronikají molekuly vody, a tím plastifikátory sníží množství vody o více jak 5 %.

Narozdíl od plastifikátorů fungují superplastifikátory na jiném principu. Superplastifikátory rovněž dispergují aglomeráty na jednotlivá zrna, ale na zrna se váží pouze jedním koncem řetězce a druhý konec nechávají volně rotovat kolem zrna, a tím dochází k odpuzování zrn jako u plastifikátoru. Superplastifikátory dokážou snížit obsah vody o více jak 12 %. [58],[59]

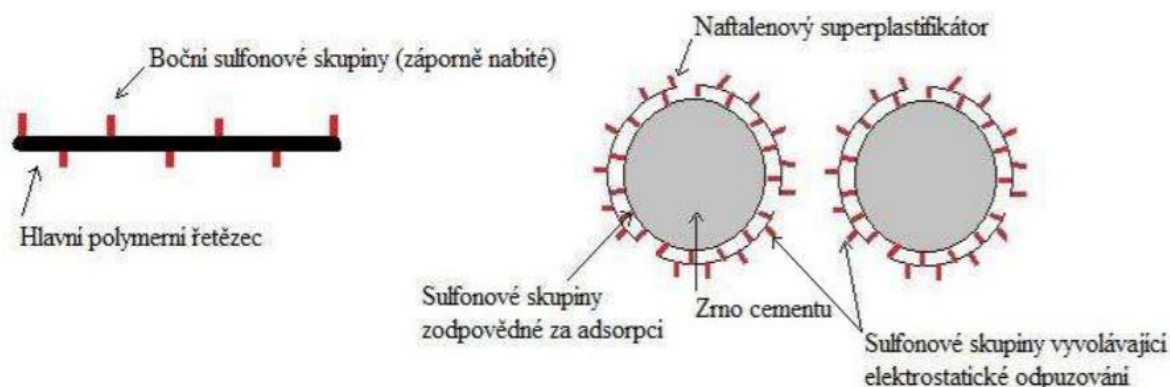
### 2.5.1 Mechanismus plastifikace

Plastifikační přísady způsobují dispergaci částic cementu nebo strusky, což znázorňuje Obr.č. 9. Bez použití těchto přísad vzniká po smíchání s vodou na povrchu částic náboj, který vyvolá shlukování částic vlivem přitažlivých sil mezi zrny. Aglomerace částic zhoršuje zpracovatelnost materiálu, který má rovněž po ztvrdnutí menší stejnorodost a kompaktnost. [57]



Obr.č. 9: Porovnání dispergace částic ve směsi s plastifikátorem a bez něj. [64]

Dříve pojem dispergační účinek zahrnoval jen vznik stejného záporného náboje na částicích cementu, které na sebe působí vzájemně přitažlivými elektrostatickými silami, které vedou k aglomeraci zrn. Přitažlivé elektrostatické síly je možné neutralizovat pomocí  $\text{SO}_3^-$  skupin, a to naadsorbováním aniontových polymerů na zrna cementu. K elektrostatickému odpuzování částic a jejich disperzi, pak dochází vytvořením záporně nabitých skupin  $\text{SO}_3^-$  na druhém konci hlavního polymerního řetězce. [57],[64],[65]

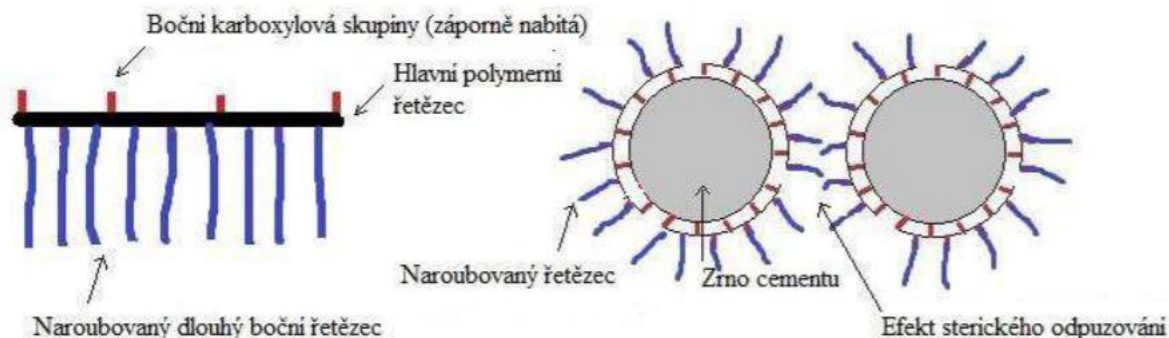


Obr.č. 10: Schéma znázorňující účinek naftalenového superplastifikátoru. [57]

Postupem času bylo pomocí měření zeta-potenciálu zjištěno, že u jiných typů plastifikátorů jako jsou například superplastifikátory na bázi polykarboxylátů dochází k dispergaci nikoliv



prostřednictvím elektrostatického odpuzování, ale samotnou adsorpcí superplastifikátoru. Již zmíněný superplastifikátor obsahuje  $\text{COO}^-$  skupiny a různě dlouhé neutrálně nabitě boční řetězce. Díky přítomnosti  $\text{COO}^-$  skupin dochází k adsorpci superplastifikátoru na povrch částice cementu. Hlavní řetězec je tedy naadsorbován na povrchu cementových zrn a na něj naroubované boční neutrálně nabitě hydrofobní řetězce vytváří sterické bariery jejichž následkem jsou jednotlivé částice odtlačované a nedostanou se k sobě, tudíž nedochází k aglomeraci částic. [57],[65]



Obr.č. 11: Schéma znázorňující účinek polykarboxylátového superplastifikátoru. [57]

Výhodou u superplastifikátorů, které působí tímto mechanismem je možnost regulovat jejich vlastnosti, a to délkou hlavního řetězce, bočních řetězců a jejich hustotou. Obecně platí, že čím delší má superplastifikátor boční hydrofilní řetězec, tím dochází k většímu ztekucení suspenze. [64],[65]

### 2.5.2 Základní typy plastifikačních přísad

Jednotlivé přísady se od sebe liší především složením a efektem, kterým působí při plastifikaci. V současné době se většinou používají čtyři základní typy, a to v podobě vodných roztoků.

Jednotlivé typy plastifikačních přísad lze dělit podle jejich struktury: [60]

1. Polyakryláty – superplastifikátory na bázi modifikovaných polykarboxylátů
2. Lignosulfonátové superplastifikátory – s nízkým obsahem povrchově aktivních činidel a sacharidů
3. Naftalenové superplastifikátory – sulfonové soli polykondenzátů naftalenu a formaldehydu
4. Melaminové superplastifikátory – sulfonové soli polykondenzátů melaminu a formaldehydu

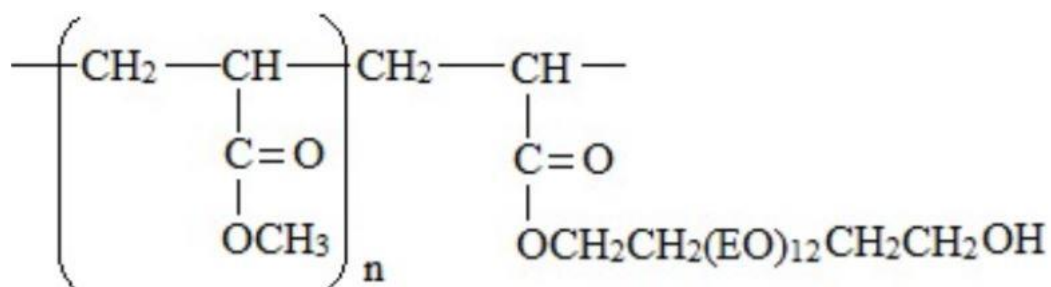
### 2.5.3 Polyakrylátové superplastifikátory

Počátkem 90. let minulého století byly objeveny superplastifikátory na bázi modifikovaných polykarboxylátů (PC). Jedná se tedy o syntetické organické polymery nesoucí karboxylové skupiny. Polykarboxyláty jsou významné jako velmi účinná dispergační činidla používaná v čistících prostředcích. V jejich struktuře není zapotřebí výskytu sulfonové skupiny, která je



silnější než karboxylová skupina. Zatímco k ionizaci polysulfonátů dochází v mírně kyselém prostředí u polykarboxylátů tento děj probíhá pouze v alkalickém prostředí. [72]

V porovnání s jinými typy plastifikátorů vede využití polykarboxylátového superplastifikátoru k výraznému snížení množství záměsové vody. Tímto způsobem je možné připravit vysokohodnotný beton s nízkou pórovitostí a vysokou pevností. Díky nimž se rovněž zvyšuje odolnost proti průsakům, ale i doba zpracovatelnosti. U polykarboxylátu je nutné dbát na dávkování, jelikož jsou náchylné na předávkování. Přídavek desetin hm. % tohoto superplastifikátoru vede ke snížení vodního součinitele pod hodnotu 0,25. Svoje využití našly při výrobě samozhutňujících, stříkaných nebo mrazuvzdorných betonů. [73]



Obr.č. 12: Strukturní jednotka polykarboxylátového superplastifikátoru. [57]

#### 2.5.3.1 Polykarboxylátový superplastifikátor v alkalicky aktivovaných materiálech

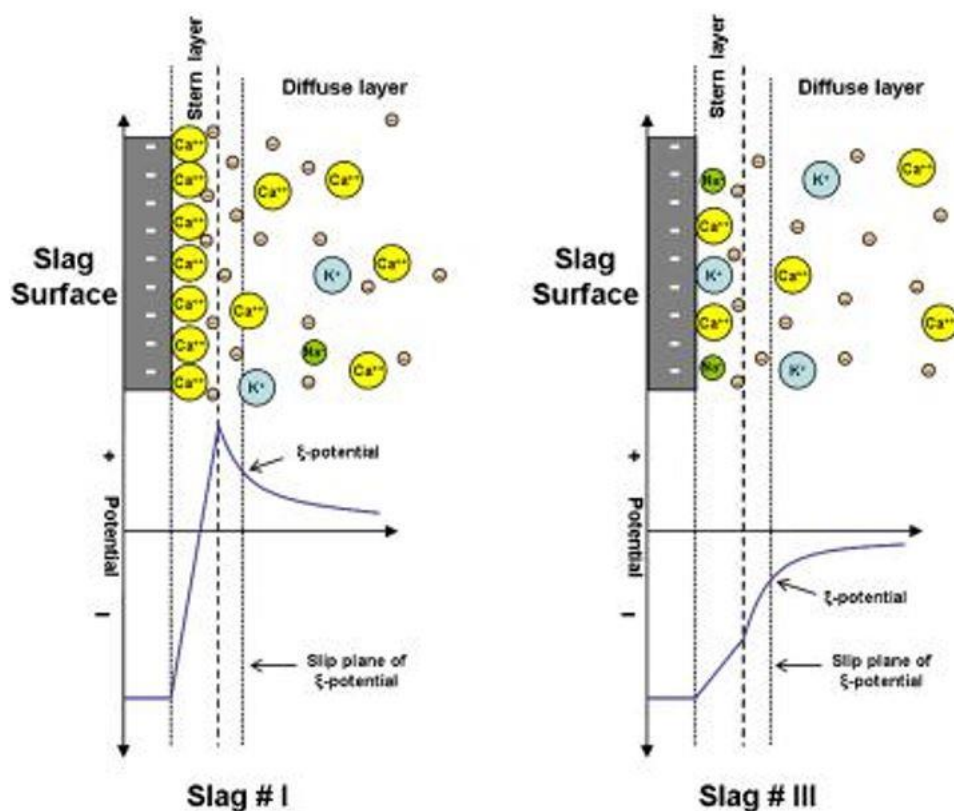
Ahmad Habbaba a Johann Plank [74] provedli studii o interakci mezi polykarboxyláty a struskou, při které studovali povrchovou chemii strusky ve vodě. Pro zjištění náboje strusky využili měření zeta potenciálu, což je potenciál ve smykové rovině mezi pevnými částicemi suspenze a kapalnou fází.

Prvním krokem jejich studie bylo měření zeta potenciálu suspenzí strusky v destilované vodě bez přídavku superplastifikátoru. Ze studie je zřejmé, že v závislosti na chemickém složení strusky může být jeho povrchový náboj mezi vysoce pozitivním a vysoce negativním. V závislosti na čase se náboj strusky zvyšuje buď do méně záporných, nebo kladnějších hodnot, což naznačuje, že v průběhu času dochází k částečnému rozpouštění složek přítomných ve strusce. Toto tvrzení bylo potvrzeno pomocí atomové absorpční spektroskopie, kterou byla měřena koncentrace iontů závislých na čase přítomných v roztocích pórů strusky. Struska není při dispergaci ve vodě inertním materiálem, ale reaguje s vodou za uvolňování iontů. Hlavním rozdílem u těchto materiálů je, že u strusky lze pozorovat větší variabilitu v závislosti na jejím chemickém složení.

Obecně platí, že vzorky strusky vykazující vysoké hodnoty pH ve vodné suspenzi produkují vysoké koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  a alkalických kationtů a vykazují pozitivní zeta potenciál. Naopak strusky vykazující nižší hodnotu pH ve vodě rozpustí výrazně menší ionty a mají negativní povrchový náboj. Rozdíly v povrchových nábojích vzorků strusky jsou způsobeny základními procesy probíhajícími na rozhraní mezi struskou a pórovým roztokem. Přítomnost deprotonovaných silanolových skupin na povrchu  $\text{SiO}_2$ , pokud jsou dispergovány v alkalickém prostředí je důvodem, proč mají všechny strusky zpočátku vysoce negativní povrchový náboj. S postupujícím uvolňováním kationtů alkalických kovů a kovů alkalických zemin do roztoku

pórů začnou tyto kationty adsorbovat na negativně nabitý povrch strusky, což je znázorněno na Obr.č. 13. V závislosti na množství přítomných kationtů (zejména  $\text{Ca}^{2+}$ ) v rovnovážném stavu bude povrch strusky buď méně záporný, nebo celkově kladně nabitý. Tímto způsobem je konečný povrchový náboj strusky ve vodě výsledkem procesů rozpouštění a následné adsorpce iontů, přičemž  $\text{Ca}^{2+}$  je iont určující náboj. Množství  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbované ionty závisí na počátečním povrchovém náboji strusky. Záporně nabitá strusková částice vykazuje vyšší absorpci  $\text{Ca}^{2+}$  ionty než struska s neutrálním nebo kladným nábojem. Vlivem tohoto mechanismu jsou konečné zeta potenciály u různých vzorků strusky relativně podobné, a to navzdory jejich obrovským rozdílům v povrchovém náboji bezprostředně po disperzi ve vodě.

Ve vodných cementových suspenzích je vždy obrovský přebytek  $\text{Ca}^{2+}$  iontů nacházejících se v roztoku pórů jako důsledek rozpuštění a hydrolýzy křemičitanů vápenatých. Díky tomu bude po přidání do cementu nebo betonu struska absorbovat dostatečné množství  $\text{Ca}^{2+}$  iontů, což povede k jejímu nasycení a ustanovení rovnovážného stavu, který je charakterizován kladným povrchovým nábojem. Tímto způsobem se stávají vhodnými substráty pro interakci s aniontovými dispergátory. [74]



Obr.č. 13: Schématické znázornění elektrochemické dvojvrstvy existující v téměř rovnovážném stavu na povrchu dvou strusek rozptýlených ve vodě a jejich povrchového náboje patrného z potenciálu zeta. [74]

Po objasnění povrchové chemie strusky ve vodné suspenzi se můžeme zaměřit na interakci mezi PC dispergátorem a struskou. PC se rozpouští v roztoku pórů strusky, což je charakterizované vysokým pH a přítomností vysokého množství elektrolytů. Koncentrace vápenatých iontů a

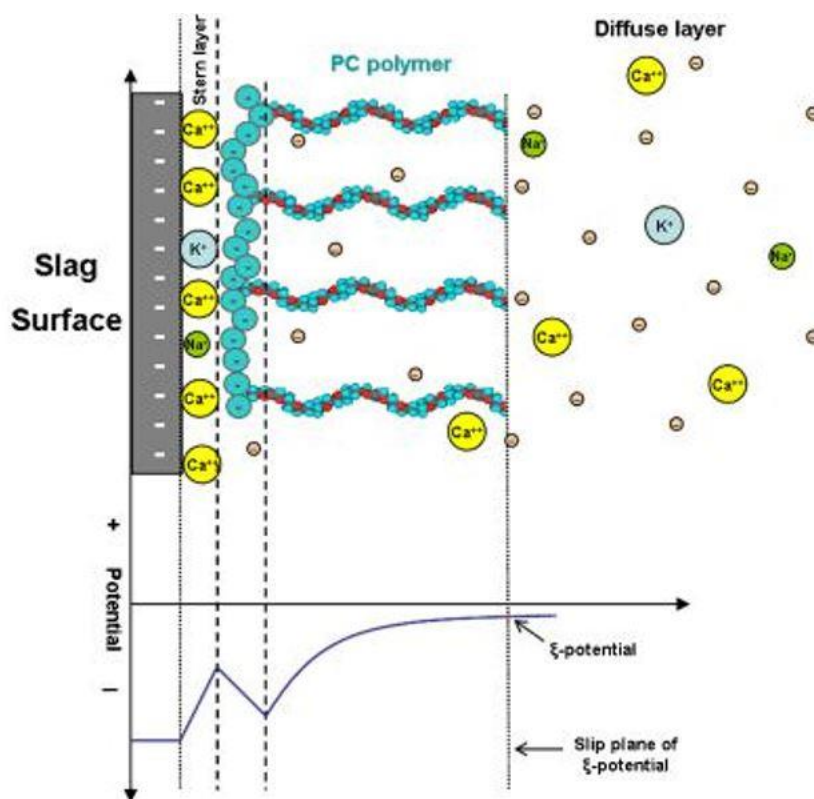
hodnota pH mají významný vliv nejen na povrchový náboj strusky, ale rovněž na množství aniontového náboje PC polymerů.

Obecně platí, že množství aniontového náboje PC se bude zvyšovat se zvyšujícím se obsahem kyseliny methakrylové v polymeru. V suspenzích obsahujících vyšší koncentrace rozpuštěných  $\text{Ca}^{2+}$  iontů je aniontový náboj PC obzvláště nízký. To znamená, že nejen struska, ale i PC zde mohou přijímat ionty vápníku prostřednictvím komplexace karboxylových funkčních skupin přítomných v polymeru.

Aniontové dispergátory působí adsorpcí na kladně nabitý povrch substrátu. Tím se vytvoří elektrostatické odpuzování a sterická zábrana mezi pevnými částicemi, což vede ke zlepšení odolnosti suspenze. Podle množství aniontového náboje PC polymerů se může jejich dispergační schopnost pro strusku lišit. Adsorbované množství PC je určeno konečným povrchovým nábojem strusky. Například struska vykazující nejpozitivnější potenciál trvale vyžaduje vyšší dávku PC než struska, která vykazuje méně pozitivní povrchový náboj.

Adsorbované množství všech PC se zvyšuje se zvyšující se dávkou superplastifikátoru, dokud nedojde k nasycení. Jakmile je dosaženo bodu nasycení adsorpce, jakékoli další množství přidaného kopolymeru (Obr.č. 12) zůstane rozpuštěno ve vodní fázi. Vzorek, který má vyšší množství aniontového náboje, se obecně absorbuje ve znatelně vyšším množství na strusku ve srovnání s méně aniontovým polymerem PC. Rovněž je zřejmé, že strusky mající výraznější kladný povrchový náboj přitahují více PC než struska, která má nejnižší povrchový náboj. Z čehož lze vyvodit závěr, že přítomnost vrstvy adsorbovaného  $\text{Ca}^{2+}$  kationty je předpokladem schopnosti strusky absorbovat aniontové polyelektrolyty. Hustota obalu adsorbovaného  $\text{Ca}^{2+}$  ionty určuje množství PC, které je vázáno v bodě nasycení. [74]

PC superplastifikátory mohou účinně rozptýlit suspenze strusky. Jejich disperzní mechanismus je založen na adsorpci na kladně nabitou vrstvu  $\text{Ca}^{2+}$  iontů přítomných na povrchu strusky, což je znázorněno na Obr.č. 14. Interakce mezi PC a povrchem strusky je silná. Ve směsných cementech bude PC interagovat s portlandským cementem i struskou. Poměr povrchové plochy a kladného povrchového náboje mezi cementem a struskou budou určovat distribuci adsorbovaného polymeru mezi oběma složkami. [74]



Obr.č. 14: Schématické znázornění elektrochemické dvojvrstvy existující na strusce při dispergaci ve vodě, ilustrující sterický účinek postranního řetězce adsorbovaného PC na hodnotu potenciálu zeta. [74]

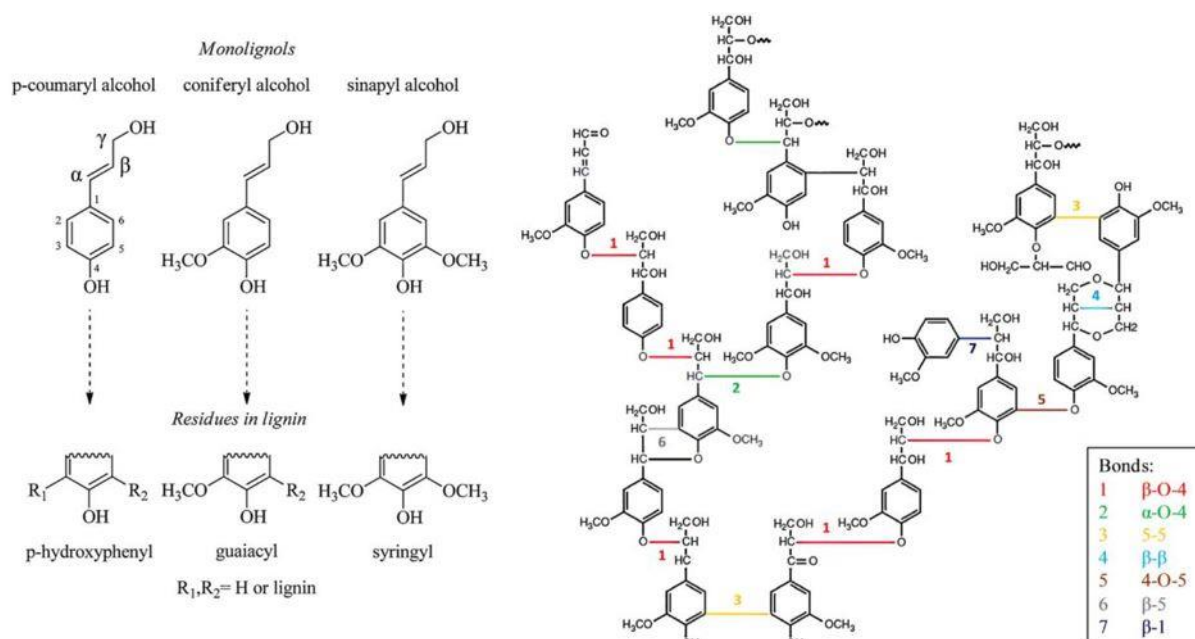
#### 2.5.4 Lignosulfonátové plastifikátory

Lignosulfonáty (LS) jsou biologické povrchově aktivní látky, které vznikají jako vedlejší produkt při sulfítovém rozvlákňování dřeva. Během tohoto procesu dochází k rozbití téměř nekonečné ligninové sítě a k zavedení sulfonové skupiny na lignin. Lignin je převeden do ve vodě rozpustné formy, což umožňuje jeho oddělení od celulózových vláken. Původní struktura ligninu zůstává zachována, čímž propůjčuje LS svoje amfifilní vlastnosti, díky kterým lze LS používat v různých aplikacích, jako jsou plastifikátory, dispergátory či stabilizátory.

V technických aplikacích se LS obvykle nacházejí jako polyelektrolytová sůl kyseliny lignosulfonové. Jeho aniontové skupiny (sulfonátové a karboxylové skupiny) mu usnadňují interakce s povrchy a rozhraním. Protiont (sodný, vápenatý, hořečnatý nebo amonný) je často pozůstatek procesu rozvlákňování a usnadňuje disociaci ve vodném roztoku. Protiont rovněž může určovat fyzikálně-chemické vlastnosti LS, které zahrnují třeba konformaci polymeru.

Během biosyntézy dochází k vzájemnému propojení třech odlišných monolignolových jednotek radikálovou kopulací. Makromolekulární struktura ligninu může být popsána z hlediska těchto monolignolových jednotek viz Obr.č. 15, které jsou v náhodném uspořádání spojené vazbami kyslík a uhlík-uhlík. Nejběžnější vazbou je  $\beta$ -O-4 (p-arylether). Tato vazba se nejsnadněji štěpí během rozvlákňování lignocelulózové biomasy. Proces separace biomasy může být rovněž ovlivněn typem a četností inter-monolignolových vazeb, které mohou vyvolat prodloužené rozvlákňování neboli tzv. kondenzační reakce, které se odráží v široké distribuci

molekulové hmotnosti. Molekulová hmotnost je rovněž důležitým faktorem určujícím vlastnosti a chování LS. Například vysoká molekulová hmotnost může způsobit stérické stínění skupin. Platí, že se stupeň sulfonace snižuje se zvyšující se molekulovou hmotností. Ta souvisí s molekulovými rozměry a difúzním koeficientem, což může dále ovlivnit mezifázovou adsorpci a související jevy. [75]



Obr.č. 15: Primární ligninové monomery s odpovídajícími ligninovými jednotkami (vlevo) schematická struktura typů ligninu a vazeb z měkkého dřeva (vpravo). [75]

LS jsou dobře rozpustné ve vodě kvůli velkému množství ionizovatelných funkčních skupin, které primárně obsahují sulfonátové skupiny, ale také skupiny karboxylových kyselin. Hydrofobní skupiny se nacházejí v kosterní ligninové struktuře, která zahrnuje nejdůležitější aromatické a zbytkové alifatické jednotky, ale taky skupiny obsahující kyslík. Chování LS do značné míry určuje rovnováha hydrofilních a hydrofobních skupin. LS mají ve vodném roztoku tvar zploštělého sféroidu. Agregace a asociace se uvádí na dlouhých okrajích, kde jsou hydrofobní skupiny koncentrovány v agregátním jádru a aniontové skupiny většinou zasahují do roztoku. Vzájemné interakce mezi LS lze určit třeba elektrostatickým odpuzováním. Jevy jako je expanze polyelektrolytů a vlastní asociace jsou velmi ovlivňovány změnami pH, iontové síly, teploty a přítomnosti organických rozpouštědel. Změny, které vedou k elektrostatickému stínění aniontové skupiny (př. zvýšení iontové síly), snížení stupně disociace (př. snížení pH) nebo zvýšení počtu možných konformací (př. zvýšení teploty), obvykle povedou k lepší agregaci. [75]

Lignosulfonáty patří mezi jedny z prvních a již dlouhodobě využívaných plastifikátorů. Jejich účinnost se projevuje už při malých dávkách. Problém činí jejich náchylnost na předávkování, a proto je nutné držet se informací od výrobce a dávkovat je pouze v úzkém rozmezí dávek. Pomocí těchto přísad lze snížit obsah záměsové vody o 5 až 10 %, přičemž dojde ke zvýšení pevnosti v tlaku betonů. U těchto přísad je problém v tom, že se liší v čistotě a tím pádem mají

odlišné vlastnosti při použití, zapříčiňují zpožděné tuhnutí a provzdušnění betonu. Obsahují totiž povrchově aktivní činidla, která mohou zachycovat vzduchové bubliny a zároveň sacharidy, jejichž vlivem může dojít k retardaci. Jedním z důvodů, proč jsou přísady na bázi lignosulfonátů využívány je jejich poměrně nízká cena, která souvisí s jednoduchostí jejich výroby. Jak již bylo výše zmíněno, mohou obsahovat povrchově aktivní činidla, která jsou ve směsích betonu nežádoucí, a proto se z těchto přísad odstraňují, což se projeví nárůstem ceny přísad. [58],[60],[61],[62]

#### **2.5.4.1 Lignosulfonátový plastifikátor v alkalicky aktivovaných materiálech**

V této podkapitole je popsán plastifikátor na bázi lignosulfonátů, který byl použit jako plastifikační přísada v experimentální části této práce. V alkalicky aktivovaných materiálech se využívá plastifikačních vlastností i superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu.

První poznatky o použití příměsi, která snižuje množství vody v alkalickém pojivu, pochází z Finska roku 1983. K testování byl využit LS, ale princip jeho chování v AAM se objasnit nepovedlo. O pár let později byl účinek tohoto plastifikátoru zkoumán i dalšími vědci jako byl Douglas a Brandštetr, kterým se rovněž jeho chování ve VPS zdálo negativní. Mezi další vědce, kteří zkoumali projevy a chování LS byl Wang, ten napsal, že použitím těchto přísad dochází ke snížení pevnosti v tlaku bez viditelných změn ve zpracovatelnosti. Roku 2000 naopak došlo k objevu Bakhareva jehož tvrzení spočívalo v tom, že se plastifikátor na bázi LS chová obdobně jako u portlandského cementu ve vysokopecní strusce, která byla předem aktivovaná. Aktivace byla provedena pomocí vodního skla nebo roztokem hydroxidu sodného s uhličitánem sodným. Jednalo se především o zlepšení zpracovatelnosti, zpomalení tuhnutí, vývoji mechanické pevnosti a nepatrnému snížení smrštění. [66],[67],[68],[69],[70],[71]

Až během novějších studií byl odhalen vliv plastifikátoru na bázi lignosulfonátu, který vykazoval nejlepší vlastnosti z testovaných plastifikačních přísad na zlepšení zpracovatelnosti AAM. Jeho účinek je spjatý s použitým typem alkalického aktivátoru. Vhodné aktivátory jsou totožné s aktivátory využitými během Bakharevovi studie popsané výše. Použitím jednoho z těchto aktivátorů vysokopecní strusky a plastifikátoru na bázi LS dochází ke zvýšení zpracovatelnosti a zpomalení neboli oddálení počátku tuhnutí. [70],[71]

Rozdíl mezi lignosulfonátovým a naftalenovým superplastifikátorem je jak ve zlepšení zpracovatelnosti, tak i ve výsledném smrštění. Zatímco u LS plastifikátoru došlo k znatelnému zlepšení zpracovatelnosti, zpomalení tuhnutí a ke snížení míry smrštění, u naftalenového superplastifikátoru bylo prokázáno naopak zvýšení míry smrštění. [69]



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části diplomové práce byla provedena řada měření pro charakterizaci účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované strusky. Popisem těchto analytických a experimentálních technik přípravy vzorků se zabývají následující kapitoly.

#### 3.1 Použité chemikálie a roztoky

##### 3.1.1 Granulovaná vysokopecní struska

Vysokopecní struska byla použita od společnosti Kotouč Štramberk, s.r.o., která uvádí, že má specifickou plochu 400 m<sup>2</sup>/kg. Chemické složení vysokopecní strusky bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) a je uvedeno Tab. 3.

Tab. 2: Chemické složení vysokopecní strusky.

Složka	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
w [% hm.]	41,1	34,7	10,5	9,1	1,4	1,0	0,9	0,6	0,4	0,3

##### 3.1.2 Alkalický aktivátor

Jako aktivátor bylo použito sodné vodní sklo od firmy Vodní sklo, a.s., a to ve formě roztoku. Chemické složení VS bylo zjištěno konduktometrickou titrací odměrným roztokem HCl viz Tab. 3. Dle rovnice /12/ nabývá silikátový modul tohoto VS hodnoty 1,89.

Tab. 3: Chemické složení použitého vodního skla.

složka	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
w [% hm.]	16,94	30,98	52,08

$$M_s = \frac{n(\text{SiO}_2)}{n(\text{Na}_2\text{O})}, \quad /12/$$

kde n je molární koncentrace příslušného oxidu.

Pro úpravu silikátového modulu vodního skla a jako další typ aktivátoru byl využíván hydroxid sodný ve formě 50% roztoku dodaného společností Carl Roth p.a. Obsah oxidu sodného v tomto roztoku byl uveden do tabulky.

Tab. 4: Chemické složení použitého 50% roztoku NaOH.

složka	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
w [% hm.]	38,38	61,62

### 3.1.3 Plastifikátor

Jako plastifikátor byl použit hnědý roztok CHRYSO®Plast 461, což je plastifikátor na lignosulfonátové bázi. Jeho vlastnosti udávané výrobcem jsou uvedeny v Tab. 5. U LS byl stanoven obsah sušiny, který činil 43,57 %.

Tab. 5: Vlastnosti LS plastifikátoru udávané výrobcem.

vlastnosti	Hustota [kg/dm <sup>3</sup> ]	Bod tuhnutí [°C]	Obsah chloridů [%]	pH	Obsah alkálií (Na <sub>2</sub> O) [%]
	1,215 ± 0,01	< -2	≤ 0,1	> 9,5	≤ 5

### 3.1.4 Voda

Na přípravu vzorků byla použita demineralizovaná voda vyrobená na Chemické fakultě.

## 3.2 Přístrojové vybavení

Analytické váhy (METTLER TOLEDO ME104)

Technické váhy (METTLER TOLEDO MS3002S/01)

Sušárna (MEMMERT UF 55m)

UV-VIS spektrofotometr (Agilent Technologies Cary 60)

Stolní centrifuga (VWR Mega Star 1.6/1.6R)

Koloidní analyzátor (Zetasizer Nano ZS)

Kalorimetr TAM Air (TA Instruments)

Míchačka (KitchenAid)

Filtry (LUT Syringe Filters Nylon, 25mm, 0,45μm, pk/100)

Kyveta (QS 10,00mm)

Injekční stříkačky (Chirana Luer 20 ml)

Kovový kužel (geometrie Abrams Cone podle ASTM C143)

Průtoková kyveta (DTS 1070)



### 3.3 Popis použitých metod

#### 3.3.1 Příprava vzorků na bázi alkalicky aktivované VPS

V následujících podkapitolách jsou sepsány přípravy vzorků pro jednotlivá měření. Všechny vzorky byly připravovány s vodním součinitelem 0,4, což je poměr voda vůči strusce s tím, že do něj byla započtena i voda obsažená v aktivátoru a plastifikátoru.

##### 3.3.1.1 Příprava past pro stanovení zpracovatelnosti

Směs byla připravena vždy ze základních surovin a dané přísady. Mezi základní suroviny patří jemně mletá vysokopecní struska, demineralizovaná voda, alkalický aktivátor (NaOH nebo VS) a příslušná plastifikační přísada. Do Tab. 6,

Tab. 7 a Tab. 8 uvedená množství základních surovin. Přičemž celkové množství vody bylo vždy upraveno podle přídavku lignosulfonátu (obsah sušiny 43,57 %). Použitý plastifikátor obsahoval přesně 56,43 hm.% vody, která byla poté odečtena od celkového množství záměsové vody. Do směsi vody a strusky byl přidáván alkalický aktivátor s těmito moduly 0,10; 0,25; 0,50 a 1,00 a 0,5% či 1,0% přídavek plastifikační přísady na bázi lignosulfonátu vztažený na obsah strusky. V případě sodného vodního skla jako aktivátoru byl vždy nejprve připraven aktivační roztok, kde bylo VS upraveno pomocí NaOH na požadovaný modul. Roztoky aktivátorů byly použity ve stejný den, jako byly připraveny, aby se zabránilo srážení křemičitanu sodného. Jednotlivé vzorky se od sebe lišily nejen množstvím, ale i časem, ve kterém došlo k přidání plastifikátoru nebo aktivátoru k ostatním surovinám.

V míchačce pak byla směs homogenizovaná po dobu 3 minut. Míchání se skládalo ze čtyřech fází. V první fázi byla směs míchána po dobu 60 s na nízký stupeň 3, poté byla rychlost míchání zvednuta na stupeň 9 s výdrží 30 s (druhá fáze). Během třetí fáze, která trvala 30 s byla směs promíchána pouze pomocí špachtle při čemž byl proveden i stěr pasty ze stěn nádoby, která byla nasazena zpět a po 60 s míchání při rychlejších otáčkách odpovídajících stupni 9 bylo míchání dokončeno. Homogenně namíchaná pasta byla okamžitě po ukončení míchání nadávkovaná do kuželu.

Vysvětlení používaného značení směsí v této práci:

- A – označuje směs bez plastifikátoru,
- B – označuje směs, ve které došlo k smíchání všech surovin v 0 minutě míchání
- C – označuje směs, ve které byl plastifikátor přidán k ostatním surovinám až v 90 s
- D – označuje směs, ve které byl aktivátor přidán k ostatním surovinám až v 90 s.

Tab. 6: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaOH.

Aktivátor NaOH			
	A	B,C,D s 0,5% LS	B,C,D s 1% LS
VPS [g]	100		
H <sub>2</sub> O [g]	33,58	33,3	33,02
LS [g]	-	0,5	1
NaOH [g]	10,42		

Tab. 7: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaVS.

	Ms=0,1			Ms=0,25		
	A	B,C,D s 0,5% LS	B,C,D s 1% LS	A	B,C,D s 0,5% LS	B,C,D s 1% LS
VPS [g]	100			100		
H <sub>2</sub> O [g]	33,27	32,98	32,7	32,8	32,52	32,23
LS [g]	-	0,5	1	-	0,5	1
NaOH [g]	9,87			9,04		
NaVS [g]	1,2			3,13		

Tab. 8: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaVS.

	Ms=0,5			Ms=1		
	A	B,C,D s 0,5% LS	B,C,D s 1% LS	A	B,C,D s 0,5% LS	B,C,D s 1% LS
VPS [g]	100			100		
H <sub>2</sub> O [g]	32,02	31,74	31,46	30,47	30,19	29,91
LS [g]	-	0,5	1	-	0,5	1
NaOH [g]	7,66			4,9		
NaVS [g]	6,26			12,52		

### 3.3.1.2 Příprava směsí pro měření adsorpce

Pro přípravu vzorků k tomuto měření byly namíchány aktivační roztoky s požadovanými silikátovými moduly. Aktivační roztoky se připravovaly z vody, NaOH a sodného VS. Do jedné plastové kádinky byl navážen aktivační roztok a plastifikátor (v dávkách: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75 a 1% vztažených na hmotnost strusky) a do druhé kádinky struska. Po přidání strusky do roztoku aktivátoru a plastifikátoru byla směs 3 minut míchána pomocí špachtle. Po uplynutí této doby byla směs kvantitativně převedena do zásobní lahve a naředěna přibližně 996 ml vody (započítává se voda obsažená v LS a aktivátoru). Výsledná směs byla rozdělena do zásobních lahví a umístěna na 2 minuty do stolní centrifugy s rychlostí 3600 otáček/minutu. Po vyjmutí byl roztok nad usazenými zrny strusky slit, přefiltrován pomocí stříkačkového filtru do kyvety z křemenného skla a umístěn do UV-VIS spektrofotometru.

Tab. 9: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaOH nebo NaVS.

Ms	0	0,1	0,25	0,5	1
VPS [g]	10				
LS [%]	0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75 a 1				
H <sub>2</sub> O [g]	3,35	3,33	3,28	3,2	3,04
NaOH [g]	1,04	0,99	0,9	0,77	0,49
NaVS [g]	-	0,12	0,31	0,62	1,25

### 3.3.1.3 Příprava past pro kalorimetrické stanovení

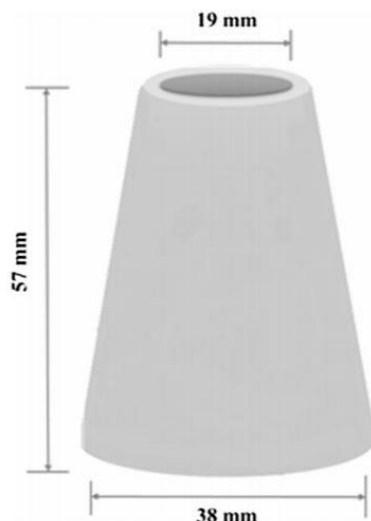
Všechny pasty pro měření tepelného toku byly připraveny stejným postupem, jako byl popsán v kapitole 3.3.1.1, a to bez přídavku lignosulfonátu (postup A) a postupem B, kdy došlo k počátečnímu smísení všech surovin. Pro sledování účinnosti lignosulfonátového plastifikátoru byly připraveny vždy dva vzorky od každého modulu (0; 0,1; 0,25 a 0,5) lišící se přídavkem LS (0 nebo 1 hm.%).

### 3.3.1.4 Příprava směsí pro měření zeta potenciálu

Směsi na toto měření byly až na drobné změny připraveny obdobným postupem jako je popsán v kapitole 3.3.1.2. Po kvantitativním převedení pasty do litrové zásobní lahve byla směs už jen pořádně protřepána a připravená tak, k odebrání malého množství vzorku na stanovení zeta potenciálu.

### 3.3.2 Měření rozlivu past pro stanovení jejich zpracovatelnosti

Rozliv pasty byl stanoven pomocí komolého kužele (viz Obr.č. 16) s výškou: poměrem základny: poměrem horního průměru 3:2:1 umístěného na lehce navlhčeném podložním skle. Kužel byl naplněn po okraj pastou připravenou podle postupu popsaného v kapitole 3.3.1.1 hned po ukončení míchání. Kužel byl zvedán vzhůru co nejpomaleji k minimalizaci setrvačných účinků, a to ve směru kolmém ke skleněné desce a po uplynutí 30 s byly měřeny rozměry rozlité směsi ve dvou na sebe kolmých směrech. Kužel byl zvednut po 4 minutách u směsí se NaVS a po 6 minutách u směsí pouze s NaOH. V tomto čase bylo zahrnuto smísení surovin, míchání, dávkování do kužele a v uvedenou minutu zvednutí kuželu.



Obr.č. 16: Schématické znázornění geometrie používaného kužele. [76]

Testování past pomocí měření jejich meze kluzu je spolehlivá metoda, kterou lze rovněž použít pro hodnocení jejich zpracovatelnosti. Pro sledování ztráty zpracovatelnosti neboli konzistence pasty bylo provedeno ještě měření rozlivu všech vzorků s 1 hm.% LS, u kterých byl kužel zvednut v 6, 8 10 a 15 minutě od počátečního smísení surovin.

### 3.3.3 Stanovení pomocí UV-VIS spektrofotometrie

UV-VIS spektrofotometrie je fyzikálně-chemická metoda, která se řadí mezi molekulovou absorpční spektrometrii. Tato metoda pracuje v rozmezí vlnových délek 200-800 nm. Princip metody spočívá v měření energie pohlcené vzorkem (látkou) při průchodu záření v oblasti ultrafialového a viditelného světla. Výsledkem měření jsou absorpční spektra, která jsou grafickým vyjádřením závislosti absorpance na vlnové délce. Absorpcí elektromagnetického záření molekulou dojde ke změně elektronového stavu dané molekuly (látky) neboli dojde k elektronovým přechodům. Mezi další typy spekter patří závislost transmitance nebo extinkčního koeficientu na vlnové délce. Nejčastěji využívaným je měření absorpance, přičemž závislost absorpance na koncentraci a tloušťce kyvety je popsána matematickofyzikální rovnicí plynoucí z Lambert–Beerova zákona viz rovnice /13/.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d, \quad /13/$$

kde A je absorpance,  $\varepsilon$  je molární absorpční (extinkční) koeficient, c je látková koncentrace a d je délka kyvety.

Metodou UV-VIS spektrofotometrie byla nejprve proměřena kalibrační křivka (z totožných vzorků připravených pro toto měření akorát bez strusky) a následně byla měřena absorpance vzorků (připravený podle postupu v kapitole 3.3.1.2) v závislosti na přídavku plastifikátoru při vlnové délce 285 nm, pomocí které bylo následně zjištěno množství navázaného plastifikátoru na bázi lignosulfonátu na alkalicky aktivovanou strusku.

### 3.3.4 Izotermální kalorimetrie

Podstatou kalorimetrie je měření tepla, které se uvolní nebo pohltí ve studovaném systému při určitém chemickém, fyzikálním nebo biologickém pochodu. V této práci byla využívána izotermická kalorimetrie, která umožňuje sledovat tepelné změny během tuhnutí a tvrdnutí. Pomocí této metody lze určit vliv plastifikační přísady na proces tuhnutí a je rovněž možné stanovit počátek a konec tuhnutí alkalicky aktivované vysokopecní strusky.

Do plastových ampulí o obsahu 15 ml byly připraveny a naváženy vzorky aktivátoru, vysokopecní strusky, demineralizované vody a dané přísady (viz kapitola 3.3.1.3). Takto připravené vzorky byly ve stejný čas od počátku míchání vloženy do kalorimetru. Teplený tok byl měřen při 20 °C po dobu 169 hodin pro každý vzorek.

### 3.3.5 Stanovení zeta potenciálů

Stanovení zeta potenciálu je založeno na principu elektroforézy (metoda elektroforetický rozptyl světla ELS), kdy je pouštěno vnější napětí na vzorek nadávkovaný v průtočné kyvetě. Vnější napětí vyvolá pohyb nabitých částic ve vzorku mezi opačně nabitými elektrodami. Měření probíhá pomocí světla neboli laseru, kterým je vzorek prosvícen. Při pohybu částic dochází v důsledku jejich interakce s laserem k jeho fázovému posunu, který se určí srovnáním s referenčním paprskem (liší se frekvencí), z čehož přístroj nejprve vyhodnotí elektroforetickou pohyblivost neboli rychlost částic, která je přímo úměrná zeta potenciálu. K jeho stanovení stačí znát teplotu měření, viskozitu a permitivitu rozpouštědla. Čím se částice více pohybují, tím jsou víc nabitě a tím pádem je vzorek stabilnější. Důvodem je, že když mají částice hodně kladný nebo záporný náboj, tak je disperze stabilní, protože se částice navzájem odpuzují. Pokud je to ale kolem nuly, tak lze předpokládat, že v průběhu času bude docházet k nějakým interakcím na základě Van der Waalsových sil, což povede k přiblížení částic, které mohou agregovat (zvětšovat svoji velikost) a vzorek bude nestabilní a časem může sedimentovat. V případě, že ve vzorku nejsou žádné částice, procházející laserový paprsek nebude posunutý, odpovídá tak použitému rozpouštědлу a přístroj nic neměří. Obecně platí, že čím mají částice větší náboj, tím dojde k většímu fázovému posunu laseru.

Do průtokové kyvety byly nadávkovány vzorky, jejichž příprava byla popsána v kapitole 3.3.1.4. Takto připravené vzorky byly ve stejný čas od počátku míchání vloženy do koloidního analyzátoru. Zeta potenciál byl měřen při 25 °C v závislosti na přidavku lignosulfonátu nebo v závislosti na čase, ve kterém došlo k naředění pasty popřípadě v závislosti na postupu přípravy pasty (B, C a D).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Vliv plastifikačních přísad na zpracovatelnost alkalicky aktivovaných směsí

Lignosulfonátový plastifikátor byl přidán do alkalicky aktivovaných směsí, se silikátovým modulem 0,1; 0,25; 0,5 či 1, a to v procentuálním zastoupení 0; 0,5 nebo 1 hm.%. Jednotlivé vzorky se od sebe lišily množstvím a časem, ve kterém došlo k přidání plastifikátoru nebo aktivátoru k ostatním surovinám. Způsob připravovaných směsí a jejich značení v této práci bylo vysvětleno v kapitole 3.3.1.1, kdy bylo provedeno měření rozlivů všech směsí při zvednutí kužele v čase 4 a 6 minut podle použitého aktivátoru. Průměr koláče vzniklého po rozlití pasty byl měřen ve dvou na sebe kolmých směrech. Každá směs byla namíchána dvakrát a testována hned po smíchání. Rozměry pastového koláče byly zprůměrovány a následně využity pro výpočet napětí na mezi kluzu těchto past. Mez kluzu ( $\tau$ ) každé pasty byla vypočtena podle rovnice /14/, která popisuje mez kluzu jako funkci hustoty pasty  $\rho$ , objemu kužele  $\Omega$  a průměru koláče  $R$ .

Aby bylo možné takto vypočítat mez kluzu, musely být splněny tyto podmínky:

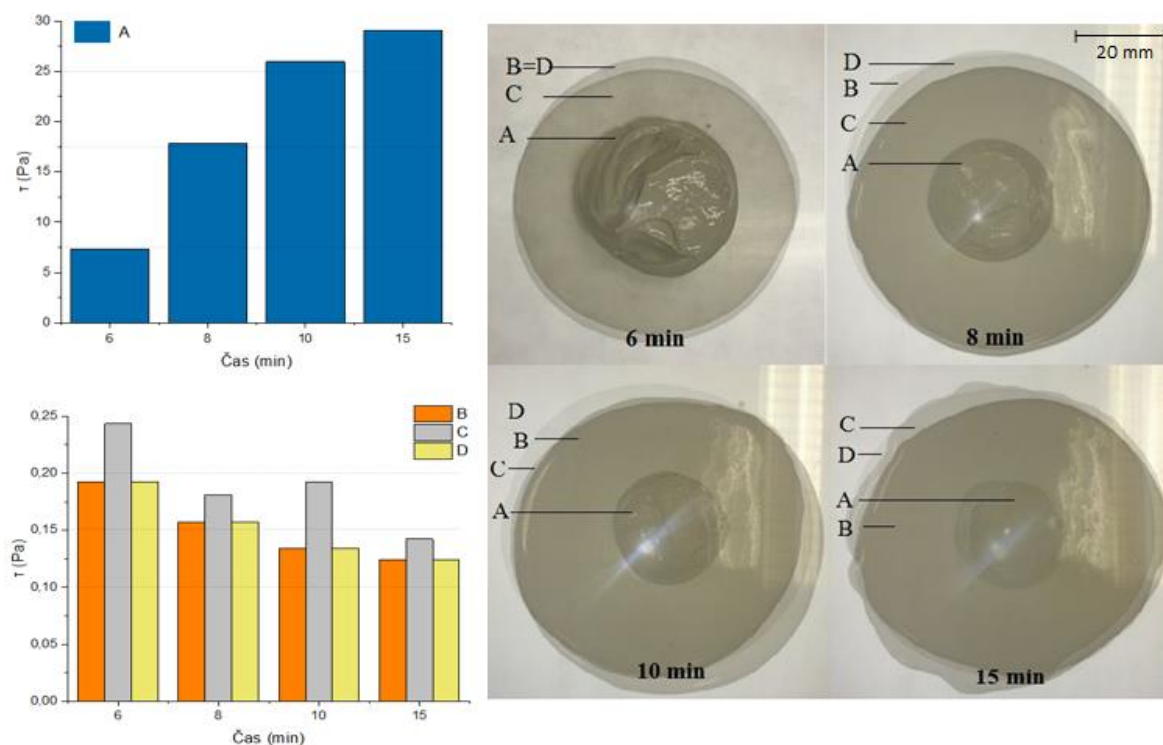
- zkoušený objem musí odpovídat směsi,
- tloušťka vzorku musí být nejméně pětkrát větší než velikost největší částice,
- povrchové napětí a setrvačné účinky musí být zanedbatelné.

$$\tau = \frac{225 \cdot \rho \cdot g \cdot \Omega^2}{128 \cdot \pi^2 \cdot R^5}, \quad /14/$$

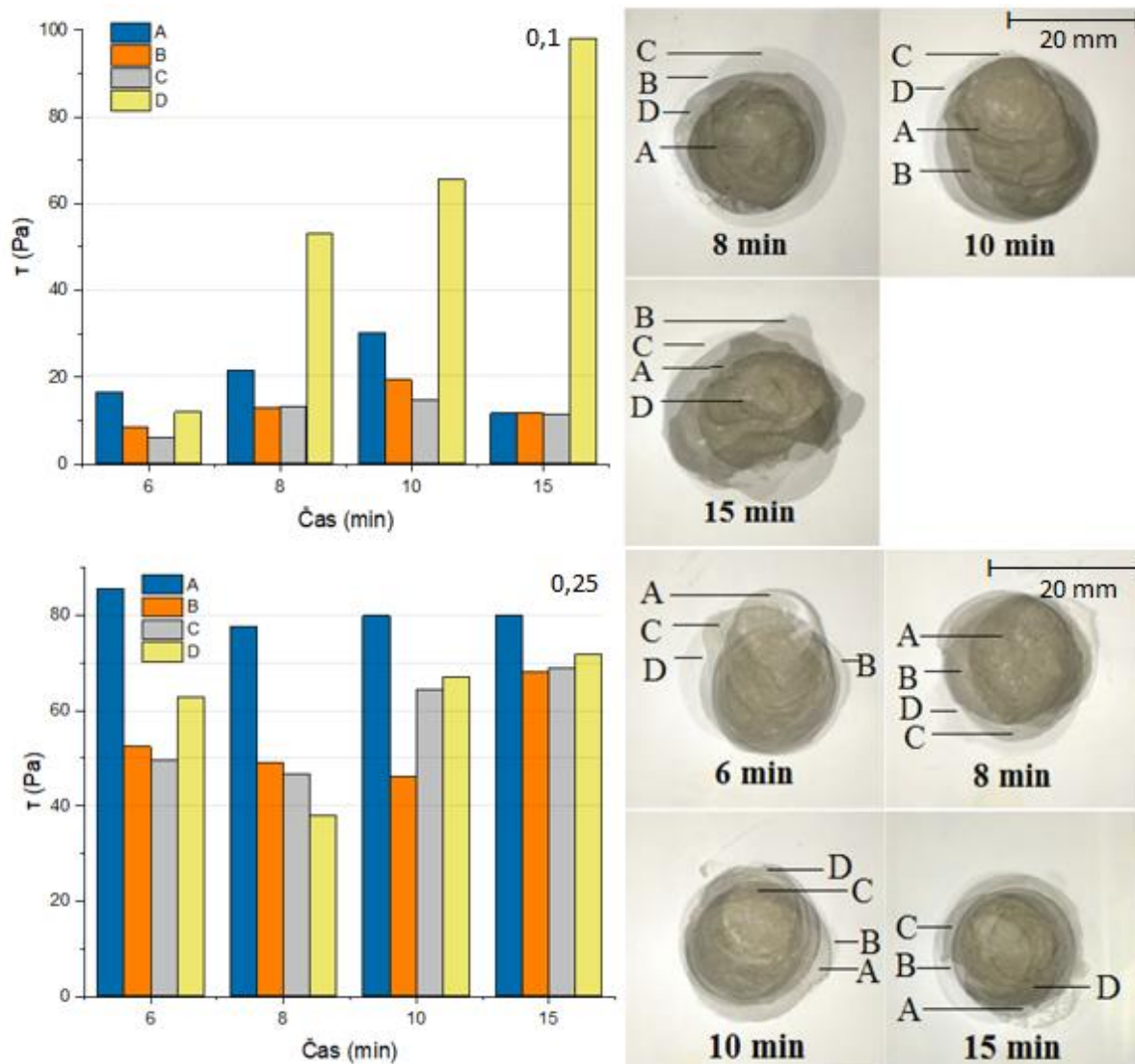
Hustota každé pasty byla vypočtena na základě hmotnosti pasty a objemu kužele. Mez kluzu materiálu označuje hodnotu kritického napětí, při kterém materiál začne nebo naopak přestane proudit, což je důležitá vlastnost při umísťování materiálu. Stanovení meze kluzu materiálu je tedy velmi významný pro umožnění návrhu s požadovanou zpracovatelností.

Ze zjištěných hodnot bylo patrné, že při zvyšujícím se modulu aktivátoru se zvýšil průměr pastového koláče, a to v důsledku disperzního účinku sodného vodního skla, což se projevilo snížením meze kluzu pasty. Obdobný princip byl pozorován i u směsí se stejným modulem aktivátoru a vyšší dávkou plastifikátoru. Obecně k výraznějším změnám docházelo u past s přídavkem 1 hm.% LS, a proto byla ztráta zpracovatelnosti dále studována jen na směších s tímto přídavkem plastifikátoru. Zároveň byly tyto směsi srovnány se směsí referenční tedy se směsí bez přídavku plastifikátoru. Meze kluzu všech past se pohybují od 0,12 do 98,07 Pa. Hodnoty klesají s rostoucím obsahem poměru vody k pojivu a dávce aktivátoru či plastifikátoru, což je v souladu s diskusí výše.

Lignosulfonátový plastifikátor měl velice významný vliv na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH. Zpracovatelnost referenční pastové směsi (postup A) byla nejhorší. Dramatická změna tvaru pasty během tohoto krátkého časového rámce ukazuje důležitost strukturálního vývoje pasty i v prvních minutách po smíchání, což může rovněž zahrnovat ztrátu vody z povrchu v důsledku účinků sušení. Připravené pasty procházejí chemickými reakcemi, které vedou k nahromadění složité mikrostruktury, částice se také mohou agregovat a všechny tyto faktory mohou ovlivnit velikost rozptylu měřenou během tohoto testu. Referenční pasta vykazovala nejvyšší hodnoty meze kluzu, které 1% přídavek LS v jakémkoliv čase přidání (B, C nebo D) snížil (viz Obr.č. 17), a tím zlepšil zpracovatelnost těchto past. V 15 minutě došlo dokonce ke snížení meze kluzu o hodnotu 28,93 Pa, což svědčí i o prodloužené době zpracovatelnosti pastové směsi. Dále můžeme sledovat zajímavý trend, že u pasty bez přidání plastifikátoru docházelo se zvyšujícím se časem k nárůstu meze kluzu, ale u past s přídatkem LS nebo aktivátoru v jakémkoliv čase meze kluzu klesala, z čehož lze vyvodit, že při použití plastifikátoru v těchto směsích vzniká pasta, která se zvyšujícím se časem lépe teče. Důvodem je, že přídavek 1 hm.% LS do této směsi prodlužuje indukční periodu, což je doba, během které je pasta dobře zpracovatelná. U směsí připravených postupem B (všechny suroviny naráz) a D (aktivátor přidán až v 90 s) došlo k získání totožných hodnot, z čehož je patrné, že u těchto past nezávisí na čase přidavku aktivátoru. Zatímco, když byl přidán LS do pasty až v 90 s (postup C) jeho mez kluzu vykazovala vyšší hodnoty, než byly naměřeny u B a D. Z čehož vyplývá, že opožděný přídavek plastifikátoru do směsi vede k adsorpci menšího množství LS na zrna strusky.



Obr.č. 17: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH.

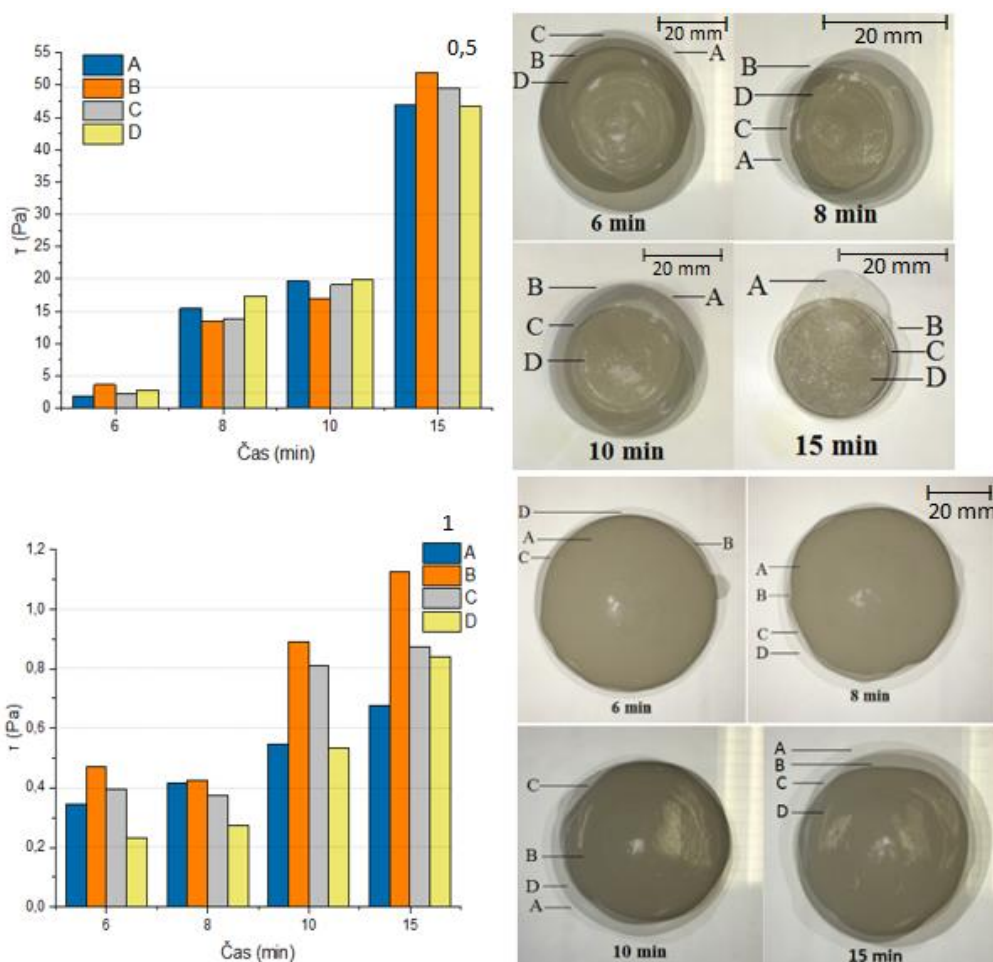


Obr.č. 18: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaVS se silikátovými moduly 0,1 a 0,25.

Oproti účinkům LS plastifikátoru na výše popsáný systém VPS aktivovanou NaOH neměl tento plastifikátor, tak výrazný efekt na zpracovatelnost VPS aktivovanou pomocí VS. Zmíněná přísada mírně prodloužila dobu zpracovatelnosti pouze u některých past v porovnání s pastou referenční. Přidavek plastifikátoru k pastám aktivovaných aktivátorem se silikátovým modulem 0,1 vedl ke zlepšení zpracovatelnosti past připravených postupem B a C ve všech časech měření rozlivu. Vzorky připravené postupem D u tohoto modulu vykazovaly výrazně vyšší hodnoty meze kluzu a rovněž na UV-VIS spektrofotometru docházelo k adsorpci LS až později, což je způsobeno zpomaleným rozpouštěním strusky a tím i adsorpce záporně nabitého LS (viz Obr.č. 21). Nižší adsorpce tedy následně vede k nižší účinnosti plastifikátoru, což se projeví prudkým nárůstem napětí na mezi kluzu. U past s modulem aktivačního roztoku 0,25 došlo ke snížení meze kluzu oproti referenční směsi bez ohledu na postup přípravy. Ve srovnání se vzorky modulu 0,1 došlo, ale u modulu 0,25 k výraznému nárůstu napětí na mezi kluzu (viz Obr.č. 18) a zároveň k výraznému poklesu množství adsorbovaného LS na zrnech strusky (viz Obr.č. 20). Důvodem těchto rozdílů je fakt, že se zvyšujícím se modulem aktivačního roztoku se do vzorku



přivádí větší množství křemičitých tetraedrů, které se rovněž váží na zrna strusky, a tím zabráňují adsorpci LS, což vede ke snížení účinnosti plastifikátoru a zhoršení zpracovatelnosti. Zatímco u většiny past aktivovaných aktivačním roztokem s modulem 0,5 nebo 1 (viz Obr.č. 19) došlo buď k získání hodnot podobných referenci, nebo naopak mez kluzu ještě narostla oproti referenci, což vede ke zkrácení doby zpracovatelnosti oproti referenci. Podobné hodnoty zpracovatelnosti naznačují, že nedochází k účinné interakci VPS a LS viz UV-VIS, což naznačuje, že účinek LS v takto aktivovaných systémech je nevýrazný. U vzorků s modulem 0,25; 0,5 a 1 už tedy nedochází k adsorpci lignosulfonátu, ale přesto dochází k výraznému poklesu napětí na mezi kluzu a roste zpracovatelnost s rostoucím modulem aktivačního roztoku. Důvodem je zvyšující se množství křemičitanů v roztoku, které se váží na zrna strusky, a tím je obalují záporným nábojem a dochází tak k jejich vzájemnému odpuzování.



Obr.č. 19: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaVS se silikátovými moduly 0,5 a 1.

Rozdíl ve zpracovatelnosti VPS aktivované vodním sklem a NaOH byl takový, že při použití aktivátoru NaOH docházelo ve všech případech ke zlepšení zpracovatelnosti s rostoucím časem nezávisle na době přidání aktivátoru nebo plastifikátoru. Zatímco při použití vodního skla zpracovatelnost značně kolísala. Z naměřených hodnot lze odhadnout, že doba tuhnutí vysokopecní strusky aktivované VS v přítomnosti přísad je mnohem kratší než vysokopecní strusky aktivované NaOH.

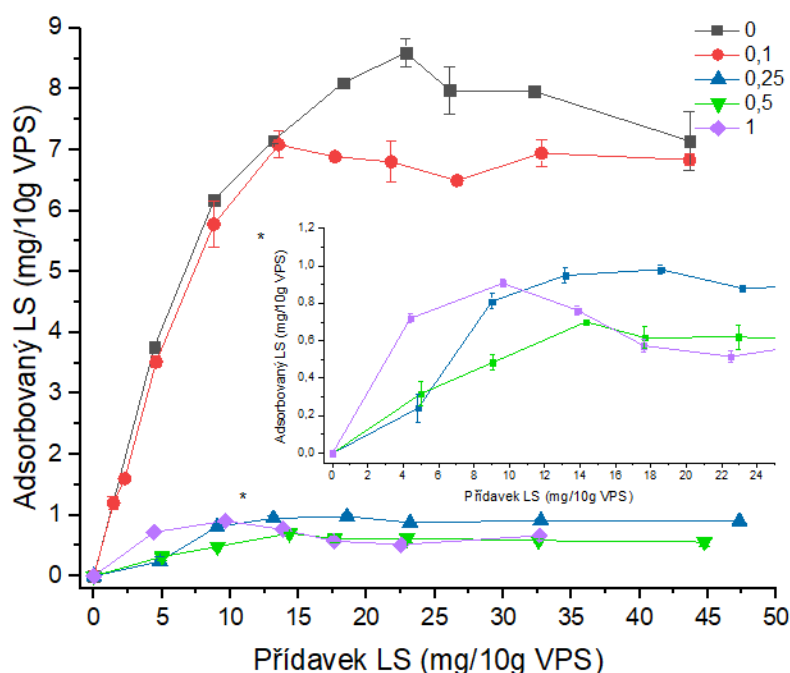
## 4.2 Stanovení adsorbovaného množství LS na zrna alkalicky aktivované strusky

V této podkapitole jsou shrnuty výsledky adsorpce lignosulfonátového plastifikátoru na zrna alkalicky aktivované strusky pomocí NaOH nebo NaVS. Hodnoty absorbance byly stanoveny pomocí UV-VIS spektrofotometru při vlnové délce 285 nm a následně přepočteny pomocí rovnice kalibrační křivky na koncentraci LS ve vzorku. Ze znalosti přídatku LS do vzorku a vypočtené koncentrace LS v roztoku byl určen rozdíl, který odpovídal množství LS plastifikátoru naadsorbovaném na zrnech alkalicky aktivované strusky.

Z uvedených hodnot v Tab. 10 anebo Obr.č. 20 lze vyčíst, že množství navázaného LS na vysokopecní strusku aktivovanou aktivátorem s modulem 0 nebo 0,1 je mnohem větší než u vzorků s vyšším modulem aktivčního roztoku. Z čehož plyne, že se vzrůstajícím se modulem aktivčního roztoku vodního skla, klesá množství adsorbovaného LS na zrna strusky, rovněž se ale ze zvyšujícím se modulem aktivčního roztoku snižuje přídatek LS plastifikátoru, při kterém došlo k jeho maximální adsorpci na zrna strusky. Důvodem takových rozdílů je, že u VPS aktivované NaOH dochází nejprve k navázání  $\text{Ca}^{2+}$  iontů na deprotonované silanolové skupiny na povrchu částic strusky, na něž se následně adsorbuje přidaný LS pomocí svých sulfonových skupin. U VPS aktivované VS se na deprotonované silanolové skupiny na povrchu částic strusky váže rovněž  $\text{Ca}^{2+}$  iont (popřípadě i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  či  $\text{Na}^+$ ), ale na něj se adsorbuje nejen přidaný LS, ale i křemičitany, které jsou ve vysoké koncentraci přítomny v roztoku, do kterého byly přidány ve formě VS. Platí tedy, že čím je vyšší modul aktivčního roztoku VS, tím je do směsi přidáváno více křemičitanů, které se váží na zrna strusky a tím snižují možnost naadsorbování LS.

Tab. 10: Vypočtené hodnoty získané měřením absorbance pomocí UV-VIS spektrofotometrie.

pojivo + aktivátor (MS)	Přídavek LS	adsorbovaný LS	
	koncentrace [mg/l]	max. koncentrace [mg/l]	[%]
VPS + NaOH (0)	22,87	8,59	37,6
VPS + NaVS (0,1)	13,55	7,08	52,3
VPS + NaVS (0,25)	18,56	0,98	5,3
VPS + NaVS (0,5)	14,33	0,70	4,9
VPS + NaVS (1)	9,63	0,91	9,4

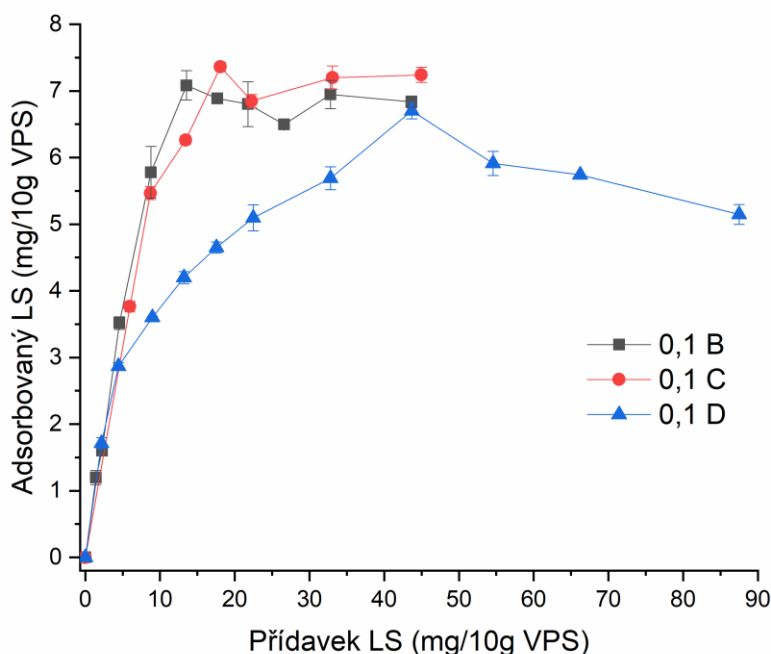


Obr.č. 20: Průběh adsorpce LS na zrna strusky aktivované NaOH nebo vodním sklem s různým silikátovým modulem v závislosti na množství přidaného LS.

Touto metodou byla ještě prověřena závislost adsorbovaného množství LS na čase, ve kterém došlo k přidání plastifikátoru k ostatním surovinám. Pro sledování těchto změn byla připravená směs strusky aktivované vodním sklem o silikátovém modulu 0,1 postupem B, C a D, jejichž výsledky byly znázorněny na Obr.č. 21. Ve směsi, která byla připravena se všemi surovinami zároveň došlo k navázání maximálního množství LS na strusku při nejnižším přídavku LS. Následovala směs, do které byl lignosulfátový plastifikátor přidán po 90 s od začátku míchání. U směsi D, ke které byl přidán aktivační roztok až v 90 s došlo k navázání maximálního množství LS až při přídavku 43,7 mg/l, což je oproti směsi B a D několikanásobný přídavek. U této směsi se na zrna strusky adsorbovalo pouze 15 % LS v porovnání se získanými hodnotami ostatních směsí uvedených v Tab. 11. Naměřené hodnoty vedly k vyvrácení předpokladu, že když bude LS přidán do směsi VPS před aktivačním roztokem VS dojde k adsorpci většího množství LS na zrna strusky v důsledku dočasné nepřítomnosti křemičitanů dodávaných do roztoku ve formě aktivátoru.

Tab. 11: Vypočtené výsledky z absorbance měřené pomocí UV-VIS spektrofotometrie pro vzorky vysokopecní strusky aktivované NaVS s různými postupy přípravy.

postup příprava směsi VPS + NaVS (0,1)	přídavek LS	adsorbovaný LS	
	koncentrace [mg/10g VPS]	max. koncentrace [mg/10g VPS]	[%]
B	13,55	7,08	52,3
C	18,08	7,36	40,7
D	43,70	6,70	15,3



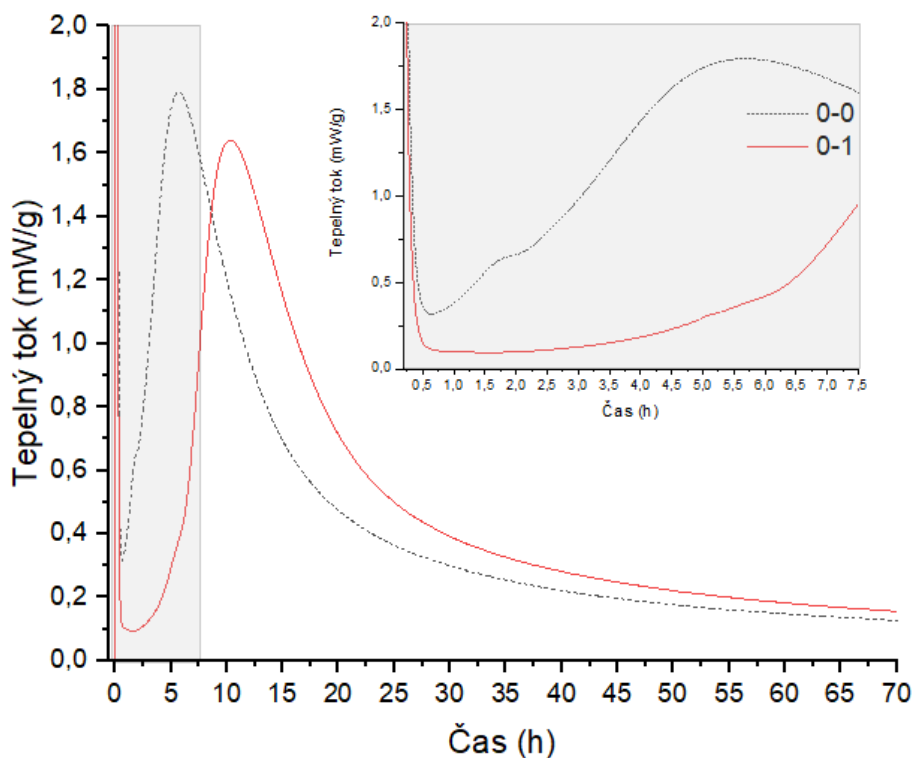
Obr.č. 21: Průběh adsorpce LS na zrna strusky aktivované vodním sklem se silikátovým modulem 0,1 v závislosti na množství přidaného LS.

### 4.3 Kalorimetrické stanovení

Pomocí kalorimetrie byl měřen vliv LS plastifikátoru na tepelný průběh tuhnutí a tvrdnutí alkalicky aktivované strusky. Kalorimetrické křivky zaznamenávají všechny chemické děje probíhající během alkalické aktivace vysokopecní strusky. Účinnost přídavku lignosulfonátového plastifikátoru do směsi aktivované aktivačním roztokem s příslušným modulem (1 hm.%) byla zjištěna porovnáním téže směsi akorát bez přídavku LS. Díky naměřenému vývoji tepla lze posoudit, zda přídavek LS ovlivňuje tuhnutí a tvrdnutí či nikoliv.

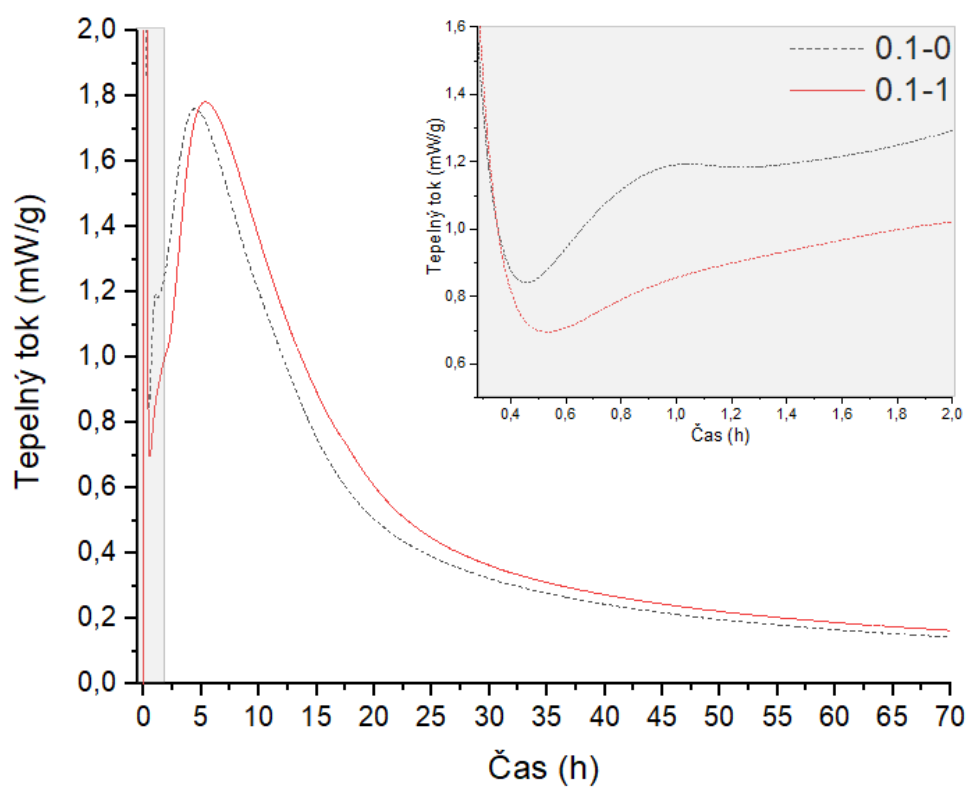
Následující obrázky znázorňují kalorimetrické křivky vysokopecní strusky aktivované NaOH ( $M_S=0$ ) nebo NaVS s různými modulem s přídavkem i bez LS. Kalorimetrická křivka VPS aktivovanou NaOH obsahuje dva hydratační píky viz Obr.č. 22. V prvních minutách se objevuje první hydratační pík, který vzniká v důsledku smáčení zrn strusky, přičemž dochází k jejich rozpouštění, porušování vazeb (Si-O, Ca-O a Al-O) vlivem vysokého pH a k adsorpci iontů na povrch zrn. Následuje indukční perioda, během které je směs dobře zpracovatelná a po ní začíná druhý hydratační pík skládající se ze zrychlené poindukční a zpomalené periody. V průběhu zrychlené periody nastává tvorba prvních hydratačních produktů (C-A-H, C-S-H, C-A-S-H), což je doprovázeno změnou plastické konzistence směsi na pevnou (počáteční tuhnutí). Od maxima tohoto píku probíhá zpomalená perioda, během níž se tvoří mikrostruktura a nastává konec tuhnutí. Porovnáním kalorimetrické křivky pro VPS aktivovanou hydroxidem sodným bez a s 1 hm.% přídavkem LS bylo zjištěné, že u prvního hydratačního píku zvýšil přídavek

plastifikátoru tepelný tok o 7,63 mW/g a druhý hydratační pík LS zpozdil o 4,47 hodin. Z čehož plyne, že doba (indukční perioda), kdy je aktivovaná VPS dobře zpracovatelná se prodlužuje s přidavkem lignosulfonátového plastifikátoru. Tento plastifikátor tedy zpomaluje dobu hydratace, což může mít dopad na krátkodobé pevnosti.

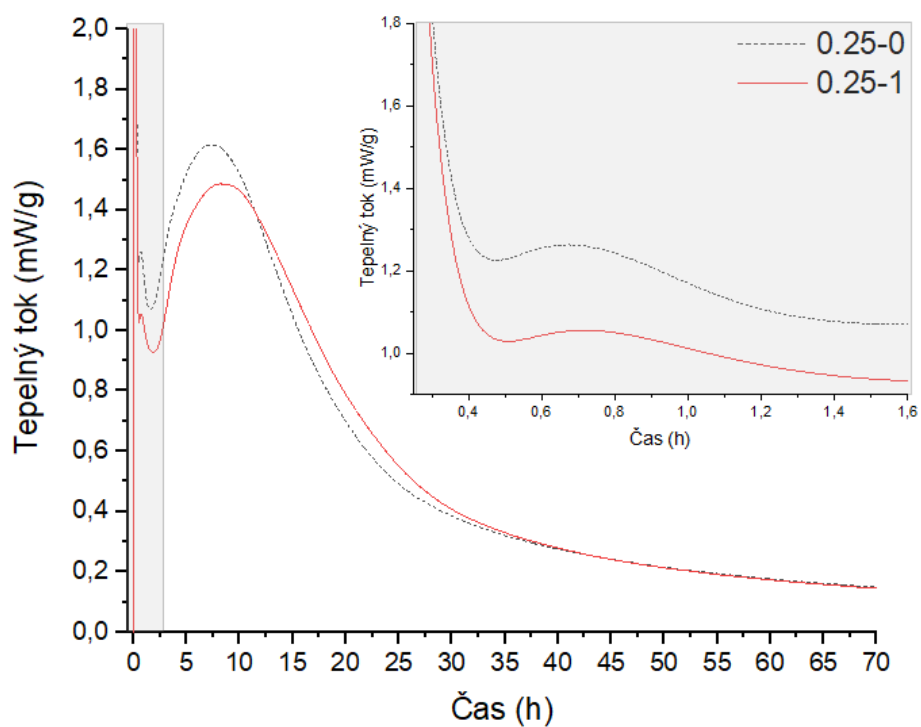


Obr.č. 22: Kalorimetrické křivky VPS aktivované NaOH s 1 hm.% přidavkem LS a bez přidavku LS.

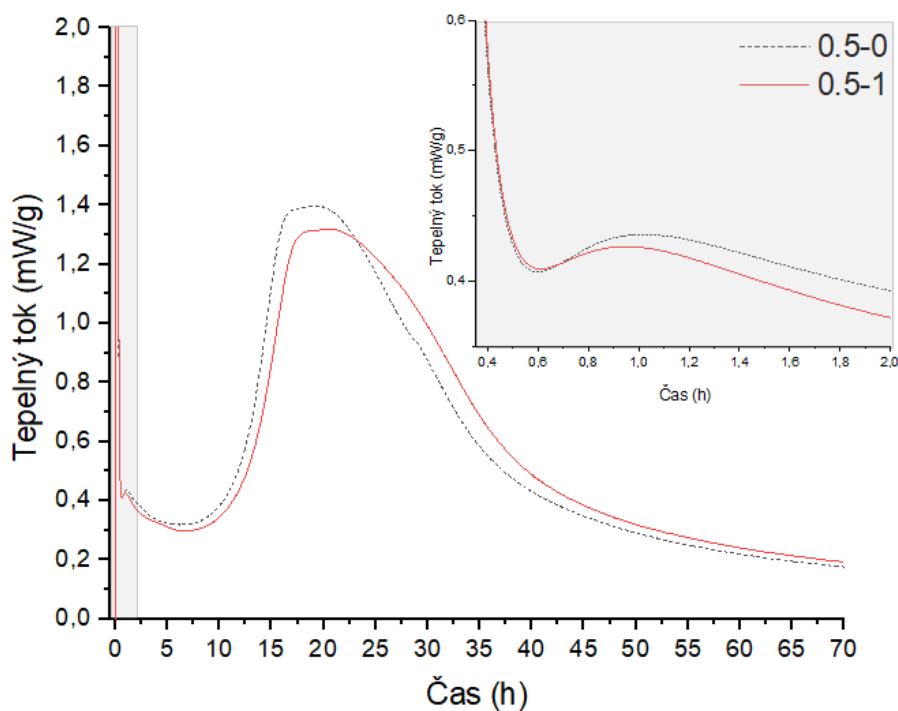
U VPS aktivované VS má kalorimetrická křivka ve svém průběhu celkem tři hydratační píky (Obr.č. 23, Obr.č. 24, Obr.č. 25). Důvod vzniku prvního hydratačního píku je stejný jak u směsi s NaOH (smáčení zrn, rozpouštění, porušování vazeb, adsorpcí iontů na povrch zrn a míchání VPS s aktivátorem). Následuje velmi krátká indukční perioda, během které je VPS aktivovaná VS dobře zpracovatelná. Po ní, jak už bylo výše popsáno, následuje poindukční perioda doprovázená vznikem prvních hydratačních produktů a v průběhu třetího hydratačního píku dochází k tvrdnutí směsi. Na kalorimetrických křivkách lze sledovat hned několik trendů. Se vzrůstajícím silikátovým modulem aktivačního roztoku VS se prodlužuje indukční doba VPS a tím i doba, kdy se tato směs dobře zpracovává. Na křivkách popisujících průběh alkalické aktivace VPS s modulem 0,25 a 0,5 s a bez přidavku LS lze pozorovat velmi podobná maxima píků, což potvrzuje, že přidavek LS nemá moc velký vliv na průběh hydratačního tepla, ale spíše na celkové hydratační teplo v počátečních fázích, což způsobuje nižší tvorbu pojivových fází, tedy nižší nárůst pevností. Hodnoty dob počátku a konce tuhnutí se liší v závislosti na modulu aktivačního roztoku a pohybují se v rozmezí 3 – 40 hodin po smíchání směsi.



Obr.č. 23: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,1 s 1 hm.% přidavkem LS a bez přidavku LS.



Obr.č. 24: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,25 s 1 hm.% přidavkem LS a bez přidavku LS.



Obr.č. 25: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,5 s 1 hm.% přidavkem LS a bez přidavku LS.

#### 4.4 Stanovení zeta potenciálu dispergovaných částic alkalicky aktivované strusky

V této podkapitole jsou shrnuty výsledky naměřených zeta potenciálů dispergovaných částic alkalicky aktivovaná strusky pomocí NaOH nebo NaVS v závislosti na přidavku lignosulfonátového plastifikátoru nebo v závislosti na čase měření.

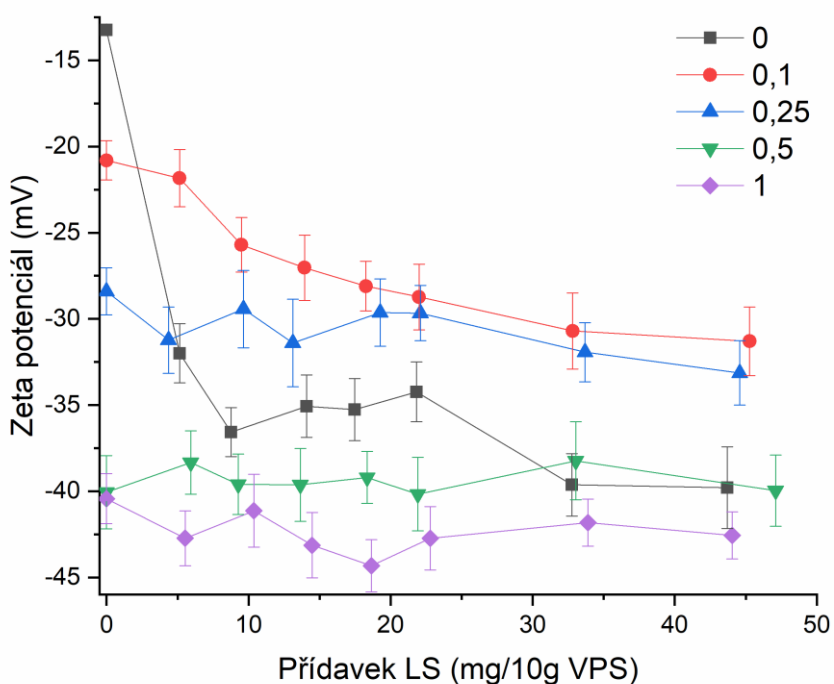
Rozdíl v povrchových nábojích je způsoben základními procesy probíhajícími na rozhraní mezi struskou a pórovým roztokem. Významný vliv na povrchový náboj má hodnota pH a koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  iontů. Záporně nabitá strusková částice vykazuje vyšší adsorpci  $\text{Ca}^{2+}$  ionty než struska s neutrálním nebo kladným nábojem. Plastifikační přísada se ionizuje v pórovém roztoku strusky, což je charakterizováno vysokým pH a přítomností vysokého množství elektrolytů. Aktivační roztoky vodního skla mají dostatečně vysoké hodnoty pH, aby mohly rozkládat vazby mezi Ca-O, Si-O a Al-O, ale ne tak vysoké jako má roztok NaOH. Obecně při použití vodního skla jako aktivátoru se do roztoku přivádí určité množství křemičitanů a díky následnému rozpouštění skelné fáze strusky a uvolňování  $\text{Ca}^{2+}$  iontů se tak roztok snadno přesytí. Vlivem vysoké koncentrace  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $\text{Ca}^{2+}$  iontů se tak začne vytvářet primární C-S-H gel a dojde k rozvoji některých elektrostatických vazeb.

Nejprve byla proměřena řada vzorků strusky aktivované pomocí NaOH ( $M_s=0$ ) s různými přidavky LS. Naměřené zeta potenciály byly vyneseny v závislosti na přidavku LS, což znázorňuje Obr.č. 26. Z této závislosti je patrné, že již při prvním přidavku začal zeta potenciál



výrazně klesat a na povrchu strusky, tak rostl negativní náboj. Tento jev lze vysvětlit tak, že se na kladně nabitá zrna strusky začal navazovat negativně nabitý lignosulfátový plastifikátor pomocí svých sulfonových skupin, a tím vytvořil obal kolem zrna strusky, který neutralizoval elektrostatické přitažlivé síly působící mezi částicemi strusky. K dispergaci a elektrostatickému odpuzování částic strusky dochází vytvořením záporně nabitých sulfonových skupin na druhém konci hlavního polymerního řetězce lignosulfonátu, k čemuž dochází vlivem alkalické hydrolýzy. Od přídatku 32,3 mg LS a výš (obsah sušiny LS 14,07 mg) již zeta potenciál nevykazoval žádné výrazné změny.

Obr.č. 26 rovněž znázorňuje hodnoty zeta potenciálů jako funkci přídatků lignosulfonátu do směsi strusky aktivované pomocí vodního skla s různými moduly. Ze závislosti je zřejmé, že se zvyšujícím se modulem vodního skla získává zeta potenciál vyšší záporné hodnoty. U vzorku aktivovaném vodním sklem s modulem 0,1 došlo k nejvýraznějšímu poklesu zeta potenciálu zejména při přídatku 21,8 mg LS (obsah sušiny LS 9,5 mg), zatímco ostatní vzorky vykazují minimální změny zeta potenciálu.



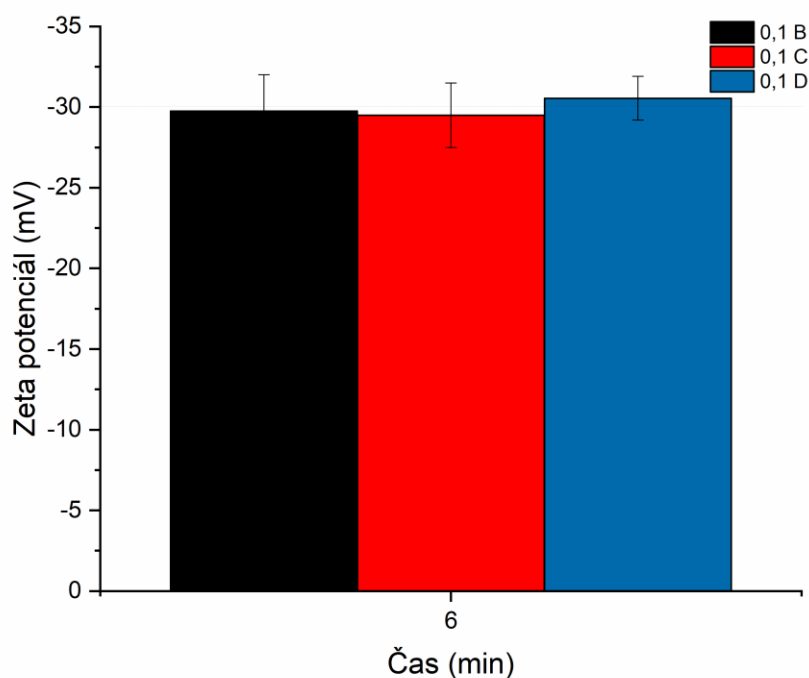
Obr.č. 26: Vliv lignosulfátového plastifikátoru na zeta potenciál strusky aktivované pomocí NaOH nebo vodním sklem s různými moduly.

Lignosulfátové plastifikátory mohou účinně rozptýlit suspenze strusky. Jak již bylo výše popsáno jejich disperzní mechanismus je založen na adsorpci na kladně nabitou vrstvu  $\text{Ca}^{2+}$  iontů přítomných na povrchu strusky. Hustota obalu adsorbovaného  $\text{Ca}^{2+}$  ionty určuje množství lignosulfonátu navázaného v bodě nasycení. Z výsledků je patrné, že změna zeta potenciálu koreluje s adsorpcí, kdy čím více lignosulfonátu přidáme do vzorku tím větší množství se adsorbuje a zároveň tím dostáváme zápornější náboj (kvůli záporně nabitým sulfonovým

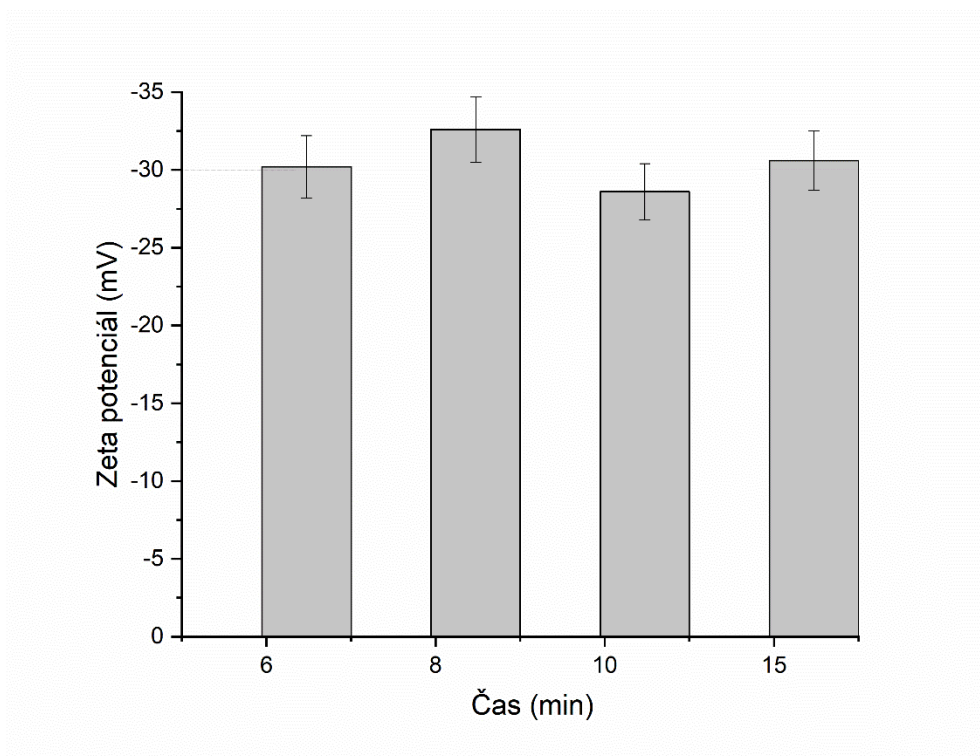


skupinám), avšak toto tvrzení platí pouze do té doby, než nedojde k nasycení. Po dosažení bodu nasycení zůstává jakýkoliv další přídavek lignosulfonátu rozpuštěn ve vodní fázi a již se nenavazuje, a tedy už nemá zásadní vliv. Tento jev lze pozorovat zploštěním křivek po bodě nasycení.

Vysokopeční struska aktivovaná NaVS s modulem 0,1 byla dále testována v závislosti na postupu přípravy pasty (B, C a D) anebo na čase ve kterém došlo k rozředění pasty. Z Obr.č. 27 je patrné, že ať byl LS přidáván do pasty souběžně s aktivátorem (B) nebo před či po aktivátoru (C, D) výsledný zeta potenciál se od sebe příliš nelišil (odchylka 0,68 mV). V tomto případě lze říct, že výsledky zeta potenciálů příliš nekorelují s adsorpcí či zpracovatelností vzorků, u kterých docházelo k výraznému rozdílu mezi směsí připravenou postupem B a C a směsí připravenou postupem D, z čehož plyne, že touto metodou nelze vyvrátit předpoklad, který spočíval v tom, že v důsledku opožděného přídavku aktivčního roztoku do pasty (nepřítomnost křemičitanů) by mohlo dojít k adsorpci většího množství LS na zrna strusky. Vzorky VPS aktivované stejným aktivčním roztokem NaVS byly následně testovány v závislosti na čase, ve které došlo k rozředění pasty 996 ml destilované vody. Tuto závislost znázorňuje Obr.č. 28 z výsledků je patrná korelace se zpracovatelností. Ani při tomto stanovení nedošlo k výrazným změnám (odchylka 1,42 mV).



Obr.č. 27: Porovnání zeta potenciálů směsí připravených postupem B, C a D s 1 hm.% přídavkem LS plastifikátoru k VPS aktivované NaVS s modulem 0,1.



Obr.č. 28: Porovnání zeta potenciálů směsí VPS aktivované NaVS s modulem 0,1 a 1 hm.% přidavkem LS v závislosti na čase, ve kterém došlo k naředění směsi vodou.

## 5 Závěr

Diplomovaná práce se zabývala studiem účinnosti plastifikačních přísad v souvislosti s povrchovou chemií systému alkalicky aktivované vysokopecní strusky. Cílem práce bylo tedy objasnit co se děje na povrchu zrn alkalicky aktivované strusky pomocí NaOH nebo NaVS s různými moduly s přídavkem a bez přídavku lignosulfonátového plastifikátoru a rovněž nalézt vztah mezi účinností plastifikátoru a povrchovou chemií AAS.

Nejprve byla v experimentální části sledována zpracovatelnost měřením napětí na mezi kluzu past VPS aktivované aktivačním roztokem se silikátovým modulem 0; 0,1; 0,25; 0,5 či 1, do kterých byl LS přidáván v procentuálním zastoupení 0; 0,5 nebo 1 hm.%. Jednotlivé vzorky se od sebe lišili množstvím a časem, ve kterém došlo k přidání plastifikátoru nebo aktivátoru k ostatním surovinám. Ze zjištěných hodnot bylo patrné, že se zvyšujícím modulem aktivátoru se zvyšoval průměr plastového koláče, a to v důsledku disperzního účinku vodního skla, což se projevilo snížením napětí na mezi kluzu pasty. Obdobný princip byl pozorován i u směsí se stejným modulem aktivátoru a vyšší dávkou plastifikátoru. K výraznějším změnám docházelo u past s přídavkem 1 hm.% LS, a proto byly další metody v této práci studovány jen na směších s tímto přídavkem plastifikátoru a srovnávány se směsí referenční tedy se směsí bez přídavku plastifikátoru.

Obecně lze říct, že se zpracovatelnost VPS liší na základě použitého aktivátoru, což je patrné i z průběhu kalorimetrických křivek. Nejvýznamnější účinek lignosulfonátu na zpracovatelnost lze pozorovat u směsi aktivované NaOH. V tomto případě došlo k výraznějšímu zlepšení zpracovatelnosti oproti referenci ve všech časech měření rozlivu nezávisle na tom, jakým postupem byla pasta připravena. I když přídavek LS do směsi až v 90 s vykazoval horší zpracovatelnost, která byla způsobena přednostním rozpouštěním strusky v NaOH, a tím se do roztoku uvolňovaly jednotky křemičitanů a hlinitanů, které se následně váží na strusku a tím omezují množství navázaného LS. Z kalorimetrických křivek těchto směsí je rovněž patrné, že přídavek LS prodlužuje tzv. indukční periodu o necelých 5 h a snižuje vývin hydratačního tepla při tvorbě hydratačních produktů. Oproti účinkům LS plastifikátoru na výše popsany systém VPS aktivovanou NaOH neměl tento plastifikátor, tak výrazný efekt na zpracovatelnost VPS aktivovanou pomocí VS, což je způsobeno tím, že VS na rozdíl od NaOH obsahuje křemičité tetraedry, které se zapojují do struktury C-S-H gelu, a tedy dochází k jejich dřívější tvorbě. Zatímco u NaOH se křemičité tetraedry získávají rozpouštěním strusky a tím se celý proces tvorby výsledné struktury prodlužuje. Se zvyšujícím se modulem VS se zvyšuje i množství křemičitanů přiváděných do pasty, což jak je patrné z průběhu hydratace vede k prodloužení indukční periody, která následuje hned po vytvoření primárního C-S-H gelu. Přídavek LS plastifikátoru do alkalicky aktivované VPS s modulem 0,1 způsobil menší prodloužení zpracovatelské doby, ale u modulu 0,25 a 0,5 už přídavek LS neměl téměř žádný vliv na průběh hydratace, ale spíše na celkové hydratační teplo. Snížil vývin hydratačního tepla při tvorbě hydratačních produktů, což způsobuje nižší tvorbu pojivových fází, tedy nižší nárůst pevností.

Pomocí UV-VIS spektrofotometru bylo zjištěno množství adsorbovaného LS na VPS aktivovanou aktivátorem s různými moduly. Z nichž plyne, že se vzrůstajícím modulem

aktivačního roztoku VS, klesá množství adsorbovaného LS na zrna strusky a zároveň se se zvyšujícím modulem aktivačního roztoku snižuje přídavek LS plastifikátoru, při kterém došlo k jeho maximální adsorpci na zrna strusky. Podobně připravené vzorky byly použity pro stanovení zeta potenciálů dispergovaných částic alkalicky aktivované strusky, který nám dává informace o rozdílu v povrchových nábojích. Tento rozdíl je způsoben základními procesy probíhajícími na rozhraní mezi struskou a pórovým roztokem. Dá se tedy říct, že popisuje adsorpci nebo desorpci z pohledu povrchového náboje strusky. U strusky aktivované NaOH došlo již při prvních přídavcích LS k prudkému nárůstu negativního náboje, zatímco u VPS aktivované VS k tak prudkým změnám při přídavku LS nedocházelo, ale se zvyšujícím se modulem aktivačního roztoku VS se zvyšoval negativní náboj strusky. Důvodem takových rozdílů je, že přídavkem LS do VPS aktivované NaOH dochází nejprve k deprotonizaci silanolových skupin na jejichž záporný náboj se pomocí iontové vazby váží vápenaté ionty, na které se adsorbuje LS svou záporně nabitou sulfonovou skupinou, a tím vytváří obal kolem zrna strusky, který neutralizoval elektrostatické přitažlivé síly působící mezi částicemi strusky. K dispergaci a elektrostatickému odpuzování částic strusky dochází vytvořením záporně nabitých sulfonových skupin na druhém konci hlavního polymerního řetězce LS. Zatímco u VPS aktivované VS jsou v roztoku přítomny křemičitany, jak již bylo výše popsáno, a ty se rovněž váží na vápenaté ionty, tudíž zabraňují adsorpci většího množství LS na zrna strusky. Proto tedy při zvyšujícím se modulu aktivačního roztoku klesá množství navázaného LS.

Nakonec můžeme dojít k závěru, že lignosulfonátové plastifikátory mohou účinně rozptýlit částice strusky, a tím jsou jednou z chemických přísad, které mají své místo v současné i budoucí chemii materiálů. Pozitivní účinek tohoto plastifikátoru byl prokázán při zpracovatelnosti alkalicky aktivovaných směsí a naznačuje možný potenciál pro další studium. Konkrétně třeba studie jeho vlivu na reologické vlastnosti, které mají významný dopad na použitelnost těchto směsí nebo studie vedoucí ke snížení záměsové vody přidávané do alkalicky aktivované strusky pomocí NaOH, což by mělo vést k výraznému zlepšení mechanických vlastností.

## 6 CITACE

- [1] SCRIVENER, Karen L., Vanderley M. JOHN a Ellis M. GARTNER. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. Cement and Concrete Research [online]. 2018, 114, 2-26 [cit. 2021-03-11]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884618301480>
- [2] ŠAUMAN, Zdeněk. Maltoviny I. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [3] SVOBODA, Luboš, et al. Stavební hmoty. 3. vyd. Praha: Jaga Group, 2013. ISBN 978-80-260-4972-2.
- [4] PROVIS, John. a J. S. J. VAN DEVENTER. Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM. Dordrecht: Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [5] ČESKÁ ROZVOJOVÁ AGENTURA, O.P.S. Využívání odpadů ve výrobě stavebních hmot-Využití geopolymerních kompozitů pro účely obnovy a restaurování památek. 2007, 111 s.
- [6] DAVIDOVITS, J. Geopolymer: chemistry and applications. 3rd ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 610 p. 2011, ISBN 978-295-1482-050.
- [7] RAMACHANDRAN, V. Handbook of thermal analysis of construction materials. Norwich, N.Y.: Noyes Publications/William Andrew Pub., c2003, xxii, 680 p. ISBN 08-155-1487-5.
- [8] SHI, S., JIMANÉZ, A. F., PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research. vol. 41, issue 7, July 2011, p. 750-763, ISSN 00088846
- [9] SHI C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. Alkali-activated cements and concretes. Taylor&Francis, Oxford, 2006
- [10] LI, C., SUN, H., LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Ca+Si) and metakaolin (Si+Al) cements. Cement and Concrete Research, 40. 2010. p. 1341-1349
- [11] VLČEK, J. Materiálové využití strusek z metalurgie železa a oceli metodou alkalické aktivace. Habilitační práce. Ostrava. MS FMMI VŠB-TUO, 101 s. (2008)
- [12] ČSN EN 933-1. Zkoušení geometrických vlastností kameniva Část 1: Stanovení zrnitosti-Sítový rozbor, Český normalizační institut. 1999

- [13] Just 90 companies caused two-thirds of man-made global warming emissions, THE GUARDIAN, č. 20, listopad 2013, dostupné z <http://www.theguardian.com/environment/2013/nov/20/90-companies-man-made-globalwarming-emissions-climate-change>
- [14] ŠKVÁRA, F.: Alkalicky aktivované materiály geopolymery. Ústav skla a keramiky, VŠCHT v Praze, přístupno z <http://www.vscht.cz>
- [15] BRANDŠTETR, J., KOLOUŠEK, D., VOREL, J., OPRAVIL, T., BAYER, P.: Geopolymery, geopolymerní cementy a betony. SILIKA 2005, 7-8, s. 208-211. ISSN 1213- 3930.
- [16] KURKA, V., KURKOVÁ, Z. Základní vlastnosti vysokopevní strusky a její využití ve stavebnictví, Příloha k INFORMACÍM OP ČSSI Ostrava č.2007/4, ISSN 1213-4112.
- [17] Struska In Wikipedia: the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida): Wikipedia Foundation, , 2.10.2010 [cit. 2020-11-29]. Dostupné z WWW: <<https://cs.wikipedia.org/wiki/Struska>>.
- [18] BROŽ, L. a kol. Hutnictví železa, 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988. 460 s.
- [19] Přehled středoškolské chemie. 2.vydání. Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 1999. ISBN 80-7235-108-7.
- [20] HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition), 2003, Pages 783-840, ISBN 10: 0750662565, ISBN 13: 9780750662567
- [21] NETOPILOVÁ, Š. Alkalická aktivace latentně hydraulických látek. Ostrava, 2000. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [22] FRÝBORTOVÁ, I. Vliv složení a množství draselného aktivátoru na mechanické vlastnosti alkalicky aktivovaných strusek In Juniorstav 2008: 4.2 Nové stavební hmoty [online], Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2008, 6 s. [cit. 2020-11-30]. Dostupné z WWW: <[http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008\\_sekce/pdf/4\\_2/Frybortova\\_Iva\\_CL.pdf](http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_2/Frybortova_Iva_CL.pdf)>.
- [23] HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition), 2003, Pages 783-840, ISBN 10: 0750662565, ISBN 13: 9780750662567.
- [24] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. Blast furnace slag utilization for non-traditional applications. Recycling 2003: Možnosti a perspektivy recyklace stavebních odpadů jako zdroje plnohodnotných surovin. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003.
- [25] Právní status strusek – Zpráva (český překlad). Duisburg (GER): EUROSLAG, 2006. Dostupné z: <http://www.silmos.cz/file.php?id=1065>

- [26] ČSN EN 15167-1. Mletá granulovaná vysokopecní struska pro použití do betonu, malty a injektážní malty – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody, Český normalizační institut. 2006
- [27] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P. Vliv alkalického aktivátoru na rychlost tvorby pevné struktury alkalicky aktivovaných aluminosilikátů In Centre for integrated design of advanced structures [online], Brno: Vysoké učení technické v Brně, listopad 2006 [cit. 2020-11-30]. Dostupné z WWW: <[http://www.cideas.cz/free/okno/technicke\\_listy/3tlv/TL06CZ\\_1132-8.pdf](http://www.cideas.cz/free/okno/technicke_listy/3tlv/TL06CZ_1132-8.pdf)>.
- [28] VLČEK, J. Materiálové využití strusek z metalurgie železa a oceli metodou alkalické aktivace. Habilitační práce. Ostrava. VŠB-TU Ostrava, FMMI, 2008.
- [29] BÁBKOVÁ, P. Využití druhotných surovin pro přípravu hydrokeramiky. Ostrava, květen 2008. 35 s. Teze disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [30] SHI, C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. Alkali-Activated Cement and Concretes. 1st published, London: Taylor & Francis, 2006, 376 p. ISBN 0-415-70004-3.
- [31] FLÍDROVÁ, M. Metodika stanovení chemického složení vodních skel. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/115700>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [32] ANTOŠ, P. Vlastnosti a použití roztoků alkalických křemičitanů. Keramický zpravodaj, 2007/23, č. 5, s. 48. ISSN 1210-2510.
- [33] BRANDŠTETR, J., KRIVENKO, P.V. Alkalické cementy a betony. SILIKA, 1999. s. 26 – 28
- [34] HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL/Alfa, 1988, 515 s.
- [35] JIRÁSEK, J., VAVRO, M. Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3, <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/>
- [36] POLÁKOVÁ, J. Aktivace strusek z druhotné metalurgie pro přípravu hydraulických pojiv. Ostrava, 2005. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [37] HLAVINKOVÁ, Eva. Potenciální náhrada vysokopecní strusky ve směsných portlandských cementech. Brno, 2012. 64 s. Bakalářská práce.
- [38] SHI, Caijun, P. KRIVENKO a D. ROY. Alkali-activated cements and concretes. London: Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-415-70004-3
- [39] PROVIS, John, ed. a Jannie VAN DEVENTER, ed. Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM. New York: Springer, 2013. ISBN 978-94-007- 7671-5.

- [40] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PALOMO, A. Alkali activated fly ash binders. A imperative study between sodium and potassium activator. *Materiales de Construcción*, 2006, vol. 56, pp. 51-65. ISSN 0456-2746.
- [41] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P. *Stavební chemie*. 1.vyd. Brno: 2005, s. 48. ISBN 80-7204-409-5.
- [42] SHI C., KRIVENKO, P. V., ROY, D. *Alkali-activated cements and concretes*. Taylor&Francis, Oxford, 2006
- [43] POLÁKOVÁ, J. Aktivace strusek z druhotné metalurgie pro přípravu hydraulických pojiv. Ostrava, 2005. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [44] BÁBKOVÁ, P., TOMKOVÁ, V. Study of utilizing the waste metallurgical materials as binders In 14th International Students Day of Metallurgy, Krumbach : Förderverein der Fachschaft Physik, Materialwissenschaften und Chemie, Clausthal-Zellerfeld, 2007, 5 s. ISBN 978-3-00-021019-8.
- [45] BÍLEK, Vlastimil, Lukáš KALINA, Radoslav NOVOTNÝ, Jakub TKACZ a Ladislav PAŘÍZEK. Some Issues of Shrinkage-Reducing Admixtures Application in AlkaliActivated Slag Systems. *Materials* [online]. 2016, 9(6), 1-12 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.3390/ma9060462. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/6/462>
- [46] Davidovits Joseph, *Properties of Geopolymer Cements*, in: P.V. Krivenko (Ed.), *Proceedings of First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ukraine, 1, 1994, pp. 131–149
- [47] SHI, Caijun a Robert L. DAY. A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1995, 25(6), 1333-1346 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00126-W. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000888469500126W>
- [48] PROVIS, John, ed. a Jannie VAN DEVENTER, ed. *Alkali activated materials: state-of-the-art report*, RILEM TC 224-AAM. New York: Springer, 2013. ISBN 978-94-007-7671-5
- [49] FERNANDEZ-JIMENEZ, A., F. PUERTAS a A. ARTEAGA. Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 1998, 52(3), 945-955 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1023/A:1010172204297. ISSN 14182874. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1010172204297>
- [50] PUERTAS, F., M. PALACIOS, H. MANZANO et al. C-A-S-H gels formed in alkaliactivated slag cement pastes. Structure and effect on cement properties and durability. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2014, 11(01002) [cit. 2020-12-15].



DOI: 10.1051/mateconf/20141101002. ISSN 2261-236 X. Dostupné z:  
<http://www.mateconferences.org/10.1051/mateconf/20141101002>

- [51] CHEN, W. a H. J. H. BROUWERS. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, 42(2), 428-443 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1007/s10853-006-0873-2. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-0873-2>
- [52] ZHANG, Yao Jun, Yong Lin ZHAO, Hai Hong LI a De Long XU. Structure characterization of hydration products generated by alkaline activation of granulated blast furnace slag. *Journal of Materials Science*. 2008, 43(22), 7141-7147. DOI: 10.1007/s10853-008-3028-9.
- [53] SHI, Caijun., P. V. KRIVENKO a D. M. ROY. *Alkali-activated cements and concretes*. New York: Taylor, 2006. ISBN 978-041-5700-047.
- [54] ROUSSEL, Nicolas, ed. *Understanding the Rheology of Concrete*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012. ISBN 978-0-85709-028-7.
- [55] KASHANI, Alireza, John L. PROVIS, Greg G. QIAO a Jannie S.J. VAN DEVENTER. The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. *Construction and Building Materials* [online]. 2014, 65, 583-591 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.127. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061814004607>
- [56] LI, Chao, Henghu SUN a Longtu LI. A review: The comparison between alkaliactivated slag (Si Ca) and metakaolin (Si Al) cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2010, vol. 40, issue 9, s. 1341-1349 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461000089X>
- [57] COLLEPARDI, M., *Moderní beton*. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě (ČKAIT) vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. *Betonové stavitelství*. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [58] *Plastifikátory betonu. Moderní bydlení* [online]. 2013 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <http://www.emefej.cz/plastifikatory-betonu/>
- [59] *Plastifikátory a superplastifikátory*. KLEČKA, Tomáš. Příručka technologa BETON - suroviny, výroba, vlastnosti [online]. Aktualizace 1.vydání. 2013, s. Řř-90 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <http://www.transportbeton.cz/stahnout-soubor?id=3203>
- [60] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. *Betonové stavitelství*. ISBN 80-867-6939-9.
- [61] ŠILER, P. *Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 130 s. Školitel doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

- [62] HANUŠ, Vít, Lukáš VRBA, Petr ŠTEMBERK a Ondřej ŠEVČÍK. Vliv současných chemických přísad a přísad na výsledné vlastnosti betonu [online]. 2012 [cit. 2020-12-15].
- [63] COLLEPARDI, M., Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. Cement and Concrete Composites [online]. 1998, vol. 20, 2-3, s. 103-112 [cit. 2020-12-15]. DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00071-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946598000717>
- [64] SKŘIVÁNEK, M. Vývoj samozhutnitelných betonů s rychlými náběhy pevností a modulů pružnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2015. 107 s. Vedoucí práce prof. Ing. Rudolf Hela, CSc
- [65] JEDLA, Pavel. Přísady a přísady pro výrobu vysokohodnotných betonů. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Dagmar Měřinská Ph.D.
- [66] PROVIS, J.L. a J. VAN DEVENTE. 2014. Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM. Dordrecht: Springer, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [67] ROY, D. M., Alkali-activated cements Opportunities and challenges. Cement and Concrete Research [online]. 1999, vol. 29, issue 2, s. 249-254 [cit. 2020-12-18]. DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00093-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698000933>
- [68] WANG, S.-D., K.L. SCRIVENER a P.L. PRATT. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. Cement and Concrete Research [online]. 1994, vol. 24, issue 6, s. 1033-1043 [cit. 2020-12-18]. DOI: 10.1016/0008-8846(94)90026-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008884694900264>
- [69] BAKHAREV, T., J.G. SANJAYAN a Y.-B CHENG. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. Cement and Concrete Research [online]. 2000, vol. 30, issue 9, s. 1367-1374 [cit. 2020-12-18]. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00349-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884600003495>
- [70] Alkali activated materials: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM. Editor John L Provis, Jannie S van Deventer. Dordrecht: Springer, c2014, xiv, 388 s. ISBN 978-94-007-7671-5.
- [71] KOVTUN, Maxim, Julia SHEKHOVTSOVA a Elsabe P. KEARSLEY. Dry powder alkali-activated slag cements [online]. , 10 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download.doi=10.1.1.929.8642&rep=rep1&type=pdf>

- [72] JEDLA, Pavel. Přísady a příměsi pro výrobu vysokohodnotných betonů. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati, Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Dagmar Měřinská Ph.D.
- [73] ŠILER, P. Studium vlivu chemických modifikujících přísad a příměsí na vlastnosti vysokohodnotných betonů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 130 s. Školitel doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [74] HABBABA, Ahmad a Johann PLANK. Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Amorphous Ground Granulated Blast Furnace Slag. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (9), 2857-2863. Dostupné z: doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03755.x
- [75] Ruwoldt, J. (2020). A Critical Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces. Surfaces, 3(4), 622–648. doi:10.3390/surfaces3040042
- [76] TAN, Zhijun; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L. Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. Materials and Structures, 2017, 50.6: 1-12

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
AAM	Alkalicky aktivovaný materiál
AAS	Alkalicky aktivovaný systém
C	$\text{CaO}$
C-A-S-H	kalcium-aluminát-silikát-hydrát
C-S-H	kalcium-silikát-hydrát
GVS	Granulovaná vysokopecní struska
LS	Lignosulfonát
VS	Vodní sklo
VPS	Vysokopecní struska
M	$\text{MgO}$
$M_a$	Modul aktivity
Me	alkalický kov
$M_s$	Silikátový modul (molární poměr $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$ )
$M_z$	Ztrátový modul
NaVS	Sodné vodní sklo
S	$\text{SiO}_2$

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č. 1: Základní zobrazení atomového uspořádání dle Davidovitse. [6].....	8
Obr.č. 2: Schéma neuspořádaného alkalicky aktivovaného systému. [15] .....	8
Obr.č. 3: Schéma vysoké pece. [19] .....	10
Obr.č. 4: Schéma výroby a dělení VPS podle zvolené technologie chlazení. [25] .....	12
Obr.č. 5: Schématické znázornění kalorimetrických křivek pro alkalicky aktivované struskové cementy. [42] .....	17
Obr.č. 6: Mechanismus rozpouštění aluminosilikátové skelné fáze: (A) výměna iontů $H^+$ za $Ca^{2+}$ nebo $Na^+$ , (B) hydrolýza Al-O-Si vazeb, (C) depolymerizace skelné sítě a (D) uvolnění částic Si a Al. [56].....	18
Obr.č. 7: Fázový diagram soustavy $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . [45] .....	18
Obr.č. 8 Schématický náčrt elektrostatických mezičásticových sil při vysoké dávce NaVS ve struskové pastě. [55].....	20
Obr.č. 9: Porovnání dispergace částic ve směsi s plastifikátorem a bez něj. [64] .....	21
Obr.č. 10: Schéma znázorňující účinek naftalenového superplastifikátoru. [57] .....	21
Obr.č. 11: Schéma znázorňující účinek polykarboxylátového superplastifikátoru. [57] .....	22
Obr.č. 12: Strukturní jednotka polykarboxylátového superplastifikátoru. [57] .....	23
Obr.č. 13: Schématické znázornění elektrochemické dvojvrstvy existující v téměř rovnovážném stavu na povrchu dvou strusek rozptýlených ve vodě a jejich povrchového náboje patrného z potenciálu zeta. [74].....	24
Obr.č. 14: Schématické znázornění elektrochemické dvojvrstvy existující na strusce při dispergaci ve vodě, ilustrující sterický účinek postranního řetězce adsorbovaného PC na hodnotu potenciálu zeta. [74] .....	26
Obr.č. 15: Primární ligninové monomery s odpovídajícími ligninovými jednotkami (vlevo) schematická struktura typů ligninu a vazeb z měkkého dřeva (vpravo). [75].....	27
Obr.č. 16: Schématické znázornění geometrie používaného kužele. [76] .....	34
Obr.č. 17: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaOH. ....	37
Obr.č. 18: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaVS se silikátovými moduly 0,1 a 0,25. ....	38
Obr.č. 19: Závislost napětí na mezi kluzu na zpracovatelnost vysokopecní strusky aktivovanou NaVS se silikátovými moduly 0,5 a 1.....	39
Obr.č. 20: Průběh adsorpce LS na zrna strusky aktivované NaOH nebo vodním sklem s různým silikátovým modulem v závislosti na množství přidaného LS.....	41
Obr.č. 21: Průběh adsorpce LS na zrna strusky aktivované vodním sklem se silikátovým modulem 0,1 v závislosti na množství přidaného LS. ....	42
Obr.č. 22: Kalorimetrické křivky VPS aktivované NaOH s 1 hm.% přídavkem LS a bez přídavku LS. ....	43
Obr.č. 23: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,1 s 1 hm.% přídavkem LS a bez přídavku LS. ....	44
Obr.č. 24: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,25 s 1 hm.% přídavkem LS a bez přídavku LS. ....	44
Obr.č. 25: Kalorimetrické křivky VPS aktivované pomocí NaVS s modulem 0,5 s 1 hm.% přídavkem LS a bez přídavku LS. ....	45

Obr.č. 26: Vliv lignosulfonátového plastifikátoru na zeta potenciál strusky aktivované pomocí NaOH nebo vodním sklem s různými moduly.....	46
Obr.č. 27: Porovnání zeta potenciálů směsí připravených postupem B, C a D s 1 hm.% přídávkem LS plastifikátoru k VPS aktivované NaVS s modulem 0,1.....	47
Obr.č. 28: Porovnání zeta potenciálů směsí VPS aktivované NaVS s modulem 0,1 a 1 hm.% přídávkem LS v závislosti na čase, ve kterém došlo k naředění směsi vodou. ....	48

## 9 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Chemické prvkové složení VPS. [18] .....	10
Tab. 2: Chemické složení vysokopecní strusky. ....	29
Tab. 3: Chemické složení použitého vodního skla. ....	29
Tab. 4: Chemické složení použitého 50% roztoku NaOH. ....	29
Tab. 5: Vlastnosti LS plastifikátoru udávané výrobcem. ....	30
Tab. 6: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaOH. ....	32
Tab. 7: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaVS. ....	32
Tab. 8: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaVS. ....	32
Tab. 9: Množství základních surovin i přísad pro směsi aktivované NaOH nebo NaVS. ....	33
Tab. 10: Vypočtené hodnoty získané měřením absorpance pomocí UV-VIS spektrofotometrie. ....	40
Tab. 11: Vypočtené výsledky z absorpance měřené pomocí UV-VIS spektrofotometrie pro vzorky vysokopecní strusky aktivované NaVS s různými postupy přípravy. ....	41